

Jahresbericht

über die Fortschritt

der

reinen, pharmaceutischen und tech

CHEMIE,

Physik, Mineralogie und Geolo

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter anderer Wissenschaften.

Für 1886.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und S
1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell,
Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser,
H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.


MAY
1890

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Professor Ostwald (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Laar (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Professor Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:





Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technische

CHEMIE,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1886.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell, H. Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser, H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1889.

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Professor Ostwald (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Laar (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Professor Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Professor Ostwald (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Professor Hell;

die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Laar (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Professor Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technische

CHEMIE,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1886.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

**A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell,
Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser,
H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner**

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie
organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und techn

CHEMIE,

Physik, Mineralogie und Geologi

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Tl
anderer Wissenschaften.

Für 1886.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Soh
1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell, Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser, H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Se

Thermochemische Untersuchungen:

Optisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen und Verwandtes:

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

...ise der Fettreihe:

Alkohole der Fettreihe:

Alkohole der aromatischen Reihe:

Phenole:

Seite

Organometallverbindungen:

Ketone; Lactone:

Campher und Verwandtes:

Chinone:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

E. Bichat [1]) fand (einer Ansicht von Pasteur [2]) zufolge), dafs *traubensaures Natrium-Ammonium*, wenn es in einem vor der Lampe verschlossenen Rohre, nachdem seine Lösung zunächst im Chlorcalciumbade auf 118° erhitzt worden war, langsam erkaltete, wiederum traubensaures Salz abschied, während die gleich bereitete, aber in einem offenen Gefäfs erkaltete Lösung in bekannter Weise sich zu rechts- und linksweinsaurem Salz zersetzte. Dies schob Er nach Pasteur auf die in der Luft enthaltenen „anorganischen" Keime (*Krystall*flitterchen?), welche nur das Salz im offenen Gefäfse zersetzen konnten. — G. Wyrouboff [3]) führte dagegen aus, dass die Zersetzung des *traubensauren Natrium-Ammoniums* wesentlich durch Temperaturwechsel (resp. Temperaturerniedrigung) hervorgerufen werde; denn da dasselbe keine übersättigten Lösungen bilde, so scheide es sich als solches bis zum Eintreten derjenigen Temperatur ab, bei welcher die Löslichkeit desselben gegenüber demjenigen des weinsauren Salzes verschieden sei, wonach sich jedes einzelne weinsaure Salz für sich absondere. Bei einer nicht unterhalb 30° liegenden Temperatur scheide sich stets das traubensaure Doppelsalz ab; unterhalb derselben aber, namentlich von 28° an, krystallisiren aus der Lösung die weinsauren Salze. Wenn wirklich die „anorganischen"

---

[1]) Compt. rend. **102**, 428, 766. — [2]) JB. f. 1884, 303, 304. — [3]) Compt. rend. **102**, 627; Bull. soc. chim. [2] **45**, 52; vgl. JB. f. 1884, 303, woselbst für traubensaures Salz der Name Paratartrat gebraucht ist.

Keime bei der Krystallisation eine Rolle spielen, so könn
diejenige sein, wonach sie im Stande wären, die über
Lösungen zu entsättigen; ihre Wirkung ist deshalb gl
bei Ausschlufs der Uebersättigung, d. h. bei Verbindunge
nicht in übersättigter Lösung existiren können. Dem ents
werden Doppelsalze, die wie das *traubensaure Kalium-*
$C_4H_4O_6KNa.3H_2O$ (klinorhombische Krystalle), aus übe
Flüssigkeit bei 0° sich leicht darstellen lassen, je dur
Krystall von traubensaurem oder von weinsaurem Salz
zur Abscheidung von jenem oder diesem Salze gebracht
unter Einhaltung der oben angegebenen Temperaturen.
setzung des traubensauren Natrium-Ammoniums resp. des
sauren Kalium-Natriums in die weinsauren Salze ist son
lich basirt auf ihre verschiedene Löslichkeit, die wiede
Function der Temperatur ist. — Obigen Angaben gegen
harrte aber Bichat auf Seinen Ansichten, wonach die S
in Rechts- und Linksweinsäure durch „Keime“ bewirk
Er führte namentlich eine frühere Untersuchung von Sc
ins Feld, wonach selbst unterhalb 28° traubensaures
Ammonium aus seiner Lösung auskrystallisire, wenn
betreffende Gefäfs mit Filtrirpapier lediglich bedeckt h

Eine sehr hypothetische Arbeit von W. Barlow[2]) b
sich mit den Beziehungen der *Krystallform* zur *chemis*
sammensetzung. Er ist der Ansicht, dafs die analog zu
gesetzten resp. analog constituirten Körper unter allen U
analoge räumliche Anordnung der *Atome* und mithin auc
Krystallform besitzen müssen, selbst in solchen Fällen, in
structur-krystallographische Identität bisher nicht nac
werden konnte (übrigens eine Grundforderung des *Isomor*

Vict. Goldschmidt[3]) hat ein gröfseres Werk
Krystallformen der *Mineralien* veröffentlicht, in wel
Hauptaufgabe der *Krystallographie* die Ergründung des
laren Aufbaues der festen Körper und Ermittelung der

---

[1]) JB. f. 1865, 3. — [2]) Chem. News 53, 3, 16. — [3]) Be
Springer.

und Wirkungsweise der molekularen Kräfte hingestellt wurde. Die bis jetzt vorliegende erste Lieferung umfaſst die Darstellung der Grundformen, der Symbole, der krystallographischen Elemente und Systeme, Berechnungen und Umrechnungen der Elemente, sowie die Beschreibung der krystallographischen Constanten der (alphabetisch angeordneten) Mineralien von Abichit bis zu Barytocalcit.

Aus einem längeren Aufsatze von G. Wyrouboff[1]) über die Structur der *optisch* activen *Krystallverbindungen*, deren Einzelheiten hier nicht gebracht werden können, seien nachstehende Schluſsfolgerungen hervorgehoben: Alle mit Rotationsvermögen begabte Verbindungen gehören einem sogenannten pseudosymmetrischen System an. Mögen sie dem hexagonalen, dem tetragonalen, dem rhombischen oder dem regulären System angehören, sie sind stets das Product der Aufschichtung von optisch zweiaxigen Lamellen, die nach bestimmten Gesetzen gekreuzt sind. Das *Rotationsvermögen* hängt in Folge dessen keineswegs von der chemischen Zusammensetzung oder *Constitution* ab, sondern lediglich von der *Krystallstructur;* da aber letztere nach verschiedenen Bedingungen der Krystallisation sich ändern kann, so ist es in Folge dessen möglich, daſs der gleiche Körper manchmal mit und manchmal ohne optische Eigenschaften erscheinen kann. Deshalb ist es freilich nicht nöthig, anzunehmen, daſs nunmehr das Rotationsvermögen für eine bestimmte Verbindung nicht charakteristisch sein könne, weil doch auch vorausgesetzt werden kann, daſs bei manchen derselben unter allen Umständen eine normale Krystallisation eintreten könne und werde. — Eine Beziehung zwischen Rotationsvermögen und *Hemiedrie* existirt nach Ihm nicht. — Endlich constatirte Er, dass bei *isomorphen Salzen* dasjenige die besten pseudosymmetrischen Formen und die regelmäſsigsten Polarisationserscheinungen giebt, welches das geringste *Molekular*gewicht zeigt.

Aus einem längeren Aufsatze von Demselben[2]) über *Isomerie* und *Polymorphismus* ist hervorzuheben, daſs Derselbe

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 340 bis 417. — [2]) Bull. soc. min. 1885, Nr. 8.

mit Recht die unbestimmten Ausdrücke: physikalische und geometrische Isomerie (Rechts- und Linksweinsäure) verwirft, zumal sie lediglich hypothetischer Art sind. Denn obschon die bekannten Isomeren im engeren Sinne (*Metamerie*) sich meistens nicht nur durch die chemische Verschiedenheit, sondern auch durch die physikalische unterscheiden, so giebt es doch Fälle, in welchen die physikalischen Unterschiede überaus gering, wie auch solche, in welchen die chemischen es sind, ohne dafs man doch im ersteren Falle zwischen einer besonderen Art von Metamerie unterscheidet. Man kann zudem, da chemische und physikalische Unterschiede durchaus nicht genau aus einander zu halten sind (z. B. für Structur- und Molekülverbindungen), weder im einen, noch im andern Sinne zuverlässig die Wahl treffen. — Polymorphismus ist genügend, zumal durch die Unterabtheilungen Di- und Trimorphismus charakterisirt, als dafs hierauf besonders zu recurriren wäre; dagegen ist nach Ihm die *Allotropie* nicht direct dem Polymorphismus, sondern mehr der Isomerie (im weiteren Sinne) zu subordiniren. Es handelt sich bei dieser nicht wesentlich um Krystallstructur, sondern wahrscheinlich um Verschiedenheit der Molekulargröfsen (rother und amorpher Phosphor). Jedenfalls kann sie einen Platz zwischen dem Polymorphismus und der Isomerie beanspruchen, da die sogenannten allotropen Körper bald mit einander polymorph, bald isomer erscheinen. Ob überhaupt die Isomeren (Metameren) eine gleiche Krystallform haben können oder müssen, darüber ist bis jetzt Bestimmtes nicht auszusagen. Es wird Sache der Zukunft sein, darüber zu entscheiden.

G. Brügelmann[1]) hat eine neue[2]) Entgegnung auf die Angriffe von C. Marignac[3]) und O. Lehmann[4]) gebracht, in welcher Er, wie früher, das Mitscherlich'sche Gesetz des *Isomorphismus*, in Zweifel zieht. Neue Gesichtspunkte oder Thatsachen sind aus der Abhandlung nicht hervorzuheben.

---

[1]) Krystallisation und physikalische Bindung, Leipzig, 1886. — [2]) JB. f. 1884, 6. — [3]) Daselbst 4. — [4]) Ber. 1884, 2885; in den JB. nicht übergegangen.

Nach E. Mallard[1]) erhält man oft durch Verdunsten einer Lösung von *chlorsaurem Natrium* auf dem Objectträger statt der gewöhnlichen (hexaëdrischen) Krystalle labile Rhomboëder, die mit denen von Kalkspath und *salpetersaurem Natrium isomorph* sind. Auch fand Er, dafs eine heifs gesättigte Lösung von salpetersaurem und chlorsaurem Natrium Mischkrystalle absetzt, welche 1·1 Proc. Chlorat enthalten und Rhomboëder vorstellen, welche negativ einaxig sind und ebenso stark doppelbrechend, wie das reine Nitrat. Nicht nur die Natriumsalze, sondern auch die *Kaliumsalze* von *Chlorsäure* und *Salpetersäure* geben Mischkrystalle, wonach also die Alkalisalze dieser Säuren isomorph erscheinen. — An obige und ähnliche Fälle von *Isomorphismus* anschliefsend, entwickelte Er eine Hypothese (welche an dieser Stelle nur angedeutet werden kann), wonach das Molekularnetz, welches durch die Gravitationscentren der *Moleküle* bestimmt wird, für alle Krystalle ein kubisches oder nahezu kubisches sei.

Einer Untersuchung von E. Scachi[2]) zufolge ist eine von Mauro dargestellte Verbindung: *Fluoroxymolybdän-Fluorammonium*, $MoO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$ [3]), *isomorph* mit der seinerzeit von Marignac[4]) erhaltenen Niobverbindung: *Fluoroxyniob-Fluorammnium*, $NbOFl_3 . 2NH_4Fl$, und Wolframverbindung: *Fluoroxywolfram-Fluorammonium*, $WO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$. Ersterer Körper zeigt rechteckige Tafeln oder Prismen des rhombischen Systems mit dem Axenverhältnifs: $a : b : c = 0,8413 : 1 : 1,01642$; auch mit dem *Hypofluoroxymolybdän-Fluorammonium*, $MoOFl_3 . 2NH_4Fl$, ist er isomorph. Letzteres besitzt die Axenverhältnisse: $a : b : c = 0,8430 : 1 : 1,10200$.

G. Wyrouboff[5]) hob zwei auffallende Beispiele von *Isomorphismus*, nämlich von *traubensaurem Ammon* mit *traubensaurem Thallium* und von *weinsaurem Ammon* mit *weinsaurem Thallium* hervor. Bei ersterem Salz, welches wasserfrei, also gemäfs der Formel $C_4H_4O_6(NH_4)_2$ krystallisirt, ist monoklin. $a : b : c = 0,4985 : 1 : 1,6673$, $\gamma = 90^0 19'$. Beobachtete Flächen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 654 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 537. — [3]) Dem Kaliumsalz (JB. f. 1882, 323) entsprechend. — [4]) JB. f. 1865, 205. — [5]) Bull. soc. min. 9, Nr. 4 (1886).

(001), (110), (120), (011), (021), (031), (111), ($\bar{1}$21). Beobachtete Winkel (021):(021) = 118° 12', ($\bar{1}$21):($\bar{1}$21) = 123° 26', ($\bar{1}$21):(021) = 156° 23'. Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit, ferner energische Doppelbrechung; Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene; die spitze positive Bissectrix macht einen Winkel von 12° 11' mit einer Normalen auf (001) und von 77° 8' mit einer solchen auf (100). 2 V = 60° 54' roth; μ = 1,564 roth. Dispersion $\varrho \angle v$. Dichte 1,601. Das *traubensaure Thalliumoxydul* ist bereits von Lamy und Descloizeaux[1]) untersucht und als dimorph erkannt worden. Wyrouboff erhielt monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a : b : c$ = 0,5305 : 1 : 1,7310 mit γ = 90° 27'. Beobachtete Flächen: (001), (100), (250), (458), (101), ($\bar{1}$01), (252), ($\bar{2}$52) und (251); beobachtete Winkel: (250) : (250) = 69° 24', (001) : (250) = 90° 15', (101) : (100) = 118° 18'. Spaltbarkeit vollkommen nach (101). Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene; die positive, spitze Bissectrix macht einen Winkel von 94° 50' mit einer Normalen auf (001) und von 5° 23' mit einer solchen auf (100). 2 V = 88° 30' roth; μ = 1,800 roth. Die Dichte beträgt bei 15° 4,803. Obschon nun beide Salze nach dem Krystallsystem, dem Axenverhältnifs und der Gröfse des Neigungswinkels der allgemeinen Ansicht nach isomorph sind, so krystallisiren sie doch im eigentlichen Sinne nicht zusammen, welches indefs durch ihre sehr erheblich verschiedene Löslichkeit erklärt wird. Krystallisirt man sie derart, dafs man nur wenig Substanz von beiden Salzen nimmt, so erhält man einerseits Krystalle, welche 17,43 bis 18,19 resp. 32,96 Proc. Thalliumsalz enthalten und mehr in der Form des Ammoniumsalzes erscheinen, oder solche, die 4,4 und 10,6 Proc. Ammoniumsalz einschliefsen und die Form des (gewöhnlichen, obigen) Thalliumsalzes zeigen. — *Weinsaures Ammonium* ist seinerzeit von Rammelsberg[2]) u. A. krystallographisch bestimmt worden. — Neutrales *weinsaures Thallium-*

[1]) JB. f. 1867, 255. — [2]) JB. f. 1855, 473; Grailich, JB. f. 1858, 281; wo statt ameisensaures Ammon zu lesen ist: weinsaures Ammon (vergl. JB. f. 1859, 286).

oxydul soll nach Lamy und Descloizeaux[1]) mit $\frac{1}{2}H_2O$ krystallisiren, welches aber von Wyrouboff niemals beobachtet werden konnte. Es ist wie das Ammoniumsalz monoklin; Letzterer fand $a:b:c = 0{,}5738:1:1{,}6844$; $\gamma = 93^0 17'$; beobachtete Flächen: (100), (120), (101), ($\bar{1}01$), (141) und ($\bar{1}41$); beobachtete Winkel: (120) : (120) = 130° 9′ (101) : (100) = 122° 18′ ($\bar{1}01$) : (100) = 117° 22′. Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit; die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene; die spitze negative Bissectrix macht einen Winkel von 11° mit einer Normalen auf (100) sowie von 51° 38′ mit einer solchen auf ($\bar{1}01$); es zeigt eine äufserst energische Doppelbrechung. Die Dispersion ist beträchtlich; $2H = 59^0 30'$ roth sowie 64° blau (beim *Ammoniumsalze* sind die optischen Axen der Symmetrieebene parallel; $2H = 42^0 38'$). Die Dichte beträgt 4,740. Diese Tartrate krystallisiren mit grofser Leichtigkeit zusammen und zwar mit den Flächen des Ammoniumsalzes, welches auch (wie demnach der Mischkrystall) Spaltbarkeit nach (001) besitzt. Der Gehalt an Thalliumsalz wurde zu 10,3 resp. 75,8, resp. 88,7 Proc. gefunden, ohne dafs deshalb die Krystallstructur sich änderte. — Obige Beispiele geben Wyrouboff Veranlassung, sich über die Unvollständigkeit der Definition des *Isomorphismus* zu ergehen, wonach die verlangten, sogenannten ähnlichen Formen in viel zu weiten Grenzen schwankten, dass die Zulassung der „labilen“ Modificationen unvernünftig sei, und dass die Mitscherlich'schen Erkennungszeichen des „Zusammenkrystallisirens in allen Verhältnissen“ ebenfalls unzutreffend sei.

S. Rideal[2]) untersuchte die Beziehungen von *isomorphen Körpern* zu ihrem *specifischen Volumen*. Er fand für *arsenige Säure* und *Antimontrioxyd*, welche in Octaëdern wie in Prismen krystallisiren, folgende Zahlen, welche Ihm zeigten, dafs 1) die Differenz in dem specifischen Volumen der zwei Modificationen der arsenigen Säure mit derjenigen für Antimonoxyd eine ähnliche sei; 2) die Differenz zwischen dem specifischen Volumen der Octaëder der beiden Verbindungen gleichfalls eine ähnliche

[1]) JB. f. 1868, 253 f. — [2]) Ber. 1886, 589.

sei wie diejenige zwischen den Prismen; sowie 3) diese Differenzen sämmtlich gegenüber dem specifischen Volumen sehr kleine Werthe darstellen:

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	As_2O_3	Sb_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3
Octaëder	3,706	5,26	53,4	54,7
Prismen	4,00	5,57	49,5	51,5

Aehnliche Gesetzmäfsigkeiten fand Er, wie aus nachstehenden Zahlen erhellt, zwischen den zwei (zweiaxigen und dreiaxigen) Modificationen des *Zinnoxyds* (*Zinnstein* und künstliches Zinnoxyd) und der *Titansäure* (*Anatas* und *Brookit*):

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	SnO_2	TiO_2	SnO_2	TiO_2
Zweiaxig	6,7	3,89	22,4	20,57
Dreiaxig	6,72	4,03	22,3	19,8

Hieraus würde ferner zu schliefsen sein, dafs *isodimorphe* Substanzen in ihren specifischen Volumen nicht identisch, sondern nur analog sind.

F. Herrmann[1]) berichtete eingehend[2]) über *Mischkrystalle* aus *Chinondihydro-p-dicarbonsäure-Aethyläther*[3]) und *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther*[4]), von welchen Estern der erstere für sich im rhombischen, letzterer im asymmetrischen System krystallisirt. Die zu gleichen Molekulargewichtsmengen gemischten und sodann aus Aether zur Krystallisation gebrachten Substanzen enthielten Mischkrystalle sowohl des asymmetrischen als des rhombischen Systems; wurden dagegen einerseits 8 Theile Succinylobernsteinsäureäther mit 1 Theil Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther krystallisirt, so beobachtete Er eine einheitliche asymmetrische, sowie bei Anwendung von 1 Theil des ersteren und 2 Theilen des letzteren Esters eine einheitliche rhombische Krystallisation. Sämmtliche asymmetrische Mischkrystalle (selbst aus nicht einheitlichen Krystallisationen) schmolzen bei 124,5°, sämmtliche rhombische Krystalle bei 127°, wodurch, abgesehen von dem

[1]) Ber. 1886, 2235. — [2]) Dieser JB.: aromatische Säuren. — [3]) JB. f. 1882, 895; siehe auch JB. f. 1883, 1061 (Anm. 3) und 1113 (Chinondihydrürdicarbonsäure-Diäthyläther). — [4]) JB. f. 1875, 536; auch JB. f. 1883, 1112, 1113.

oben bestimmten Verhältnifs, die unveränderte quantitative Zusammensetzung derselben dargethan ist. Nicht nur aus Aether, sondern auch aus anderen Lösungsmitteln erhält man die gleichen Mischkrystalle, je nach der Zusammensetzung des Gemisches in einer der beiden oder in beiden Formen. Um die Mischkrystalle sogleich von den gleichgestalteten der einfachen Componenten zu unterscheiden, bedient man sich des Eisenchlorids, welches mit einer alkoholischen Lösung von Succinylobernsteinsäureäther eine intensiv kirschrothe, in einer solchen von Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther eine, und zwar weniger intensive blaugrüne Färbung hervorbringt.

O. Lehmann [1]) erörterte in Seinen *mikrophysikalischen Untersuchungen*, von welchen der erste Theil an den entsprechenden Stellen der organischen Chemie besprochen werden wird, Allgemeines über folgende krystallographische Gegenstände: *Mischkrystalle*. Von diesen erhielt Er 1) solche von *Chlorammonium* mit *Roseokobaltchlorid*, und 2) solche von *salpetersaurem Ammon* mit *salpetersaurem Roseokobaltchlorid*, beide durch Zusetzen der Roseokobaltsalze zu den entsprechenden heifs gesättigten Lösungen der Ammonsalze. Die Mischkrystalle des Chlorides zeigen anfangs rosenrothe Würfel, welche indefs sehr bald zu schiefen parallelliegenden mit sehr unregelmäfsig gewölbten oder ausgehöhlten Flächen anwachsen. Die „Mischkrystalle“ der Nitrate scheinen keine zu sein, da beim Abkühlen neben den regulären Formen des salpetersauren Ammons grofse dünne, sehr schwach gefärbte Blätter, wesentlich aus letzterem bestehend, auftraten. — In Bezug auf die Arbeiten von Mallard [2]) betreffend die stabile und labile Art der Krystallform ist Er ferner der Ansicht, dafs eine *Zwillings*bildung durch Wärme nicht möglich sei. — Versuche über künstliche Färbungen von *Krystallen* (mit Anilin) ergaben, dafs farblose Krystalle sich auch farblos aus den dunklen Lösungen ausschieden, so lange, bis der Farbstoff in Tröpfchen sich ablagerte; in diesem Falle wurde er vom Krystall umwachsen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 389 bis 410; vergl. JB. f. 1883, 2 ff. — [2]) JB. f. 1883, 9; f. 1884, 3.

und fand sich danach in grober Vertheilung in diesem
gleichmäfsige Färbung liefs sich nicht erhalten. —
den früheren ergänzenden Aufsatz über das *Krystallw*
und die *Trichitenbildung* [2]) plaidirte Er für die Anna
besonderen *Krystallisationskraft* gegenüber den ande
kularkräften. — Indem Er sodann sich über *Siede-* un
lisationsverzüge erging, brachte Er erstere mit letzte
ziehung. Wenn man fortgesetzt die Luft aus einem
in welchem das Sieden von *Flüssigkeiten* vor sich geh
so können sehr hohe Siedeverzüge hervorgebracht w
dafs z. B. in einer kleinen Glaskugel von 6 mm D
Schwefelkohlenstoff bis auf 200° erhitzt werden konnte,
Sieden eintrat. Dafs nun oberhalb dieser Temperatur d
keit ins Sieden gerieth, erklärte Er durch die Anna
sich bei 200° die Luft nur an einzelnen Punkten aus
beginne. Dafs aber dieses vor sich gehen könne, e
durch die weitere Annahme, dafs an solchen Orten ei
Anzahl Luft- oder Dampfmoleküle (etwa 100) zusamm
Dieses Zusammentreffen innerhalb der Flüssigkeitsmolek
im Allgemeinen sehr selten sein und in Folge dessen ei
blase sich in der Regel erst nach längerem Warten bild
und umgekehrt ein Siedeverzug nach längerem Warten
verschwinden. Von obigen Betrachtungen ausgehend, e
nun auch die Bildung einer *übersättigten Lösung* resp.
stallisationsverzug in einer solchen und betrachtet dem
Aufhebung der Uebersättigung (natürlich bei Abschlufs
ohne Berührung mit einem Krystall u. s. w.) als bedi
das Zusammentreffen einer gröfseren Zahl der Moleki
der Flüssigkeit vertheilten festen Körpers an einem P
Lösung. — Im Uebrigen berichtete Er allgemein noch
gende, mit obigen Untersuchungen theilweise zusamme
Beobachtungen, die indefs hier nur erwähnt werde
Mikrophotographie chemischer Präparate; Vorwärmen
serviren von Präparaten; Oberflächenspannung und Lic

---

[1]) JB. f. 1877, 4 ff. — [2]) JB. f. 1883, 5.

an *Schlieren*; Aenderung der *Löslichkeit* durch *Druck* und kritische Umwandlungsproducte; *Farbstoff*absorption durch quellbare Körper; Löslichkeit an verschiedenen *Krystall*flächen (die sich als *nicht* ungleichmäfsig herausstellt); Steighöhen in mikroskopisch engen *Capillaren* (welche bis zu 5 atm. Druck anwächst); mikroskopische Bestimmung der *Dampftension*, der *thermischen* Ausdehnung von *Flüssigkeiten*, der *Compressibilität*, der Elasticität von *Krystallen*; ferner über flüssige *Kohlensäure* als *Druck*erzeuger, sowie eine nichtmetallische, aber metallisch (d. i. *wärme-*) *leitende Flüssigkeit*. Als letztere erwies sich *Eisenoxyduloxyd*. — Endlich erwähnte Er noch (was, obschon nicht hierher gehörig, im Anschlufs an obige Arbeiten besprochen werden mag) zwei Erscheinungen, von denen die eine die *Dissociation* des *Magnesium-Platincyanürs*[1]) in wässeriger Lösung, die andere die Krystallisation blauer Krystalle aus einer kaum gefärbten Lösung betraf. Wenn man die rothen ($7 H_2O$ enthaltenden) Krystalle des Cyanürs in gesättigter Lösung erhitzt, so verwandeln sie sich in die wasserärmeren (mit $5 H_2O$) gelben (durch Farbänderung der Lösung bemerkbar), während nach dem Erkalten die Farbe der rothen wieder erscheint. Erhitzt man bei Gegenwart von Alkohol, so wird die Lösung farblos (Bildung der Verbindung mit $2 H_2O$). Die Krystallisation blauer Krystalle aus kaum gefärbter Lösung erhält man mittelst *Anilin-Kobaltchlorür* derart, dafs man ein Tröpfchen Anilin und ein wenig Alkohol mit Kobaltchlorür in gesättigter Lösung zusammenbringt resp. erkalten läfst. Die Krystalle sind gewöhnlich sphärolithisch verzweigt.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

Berthelot[2]) schrieb eine gröfsere Abhandlung: über die *Chemie der Egypter*, welche wesentlich als Ergänzung zu seinem,

---

[1]) Vergl. JB. f. 1870, 201. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 9, 5 bis 65.

schon kurz besprochenen [1]) Werke dient. Wesentlich werden darin die Vorschriften des früher in Theben aufbewahrten 9. *Papyrus* egyptischen Ursprungs, sowie diejenigen des 10. Leidener Papyrus besprochen und erläutert, welcher letztere 111 Capitel für die Bereitung, Reinigung und das „Tingiren" der Metalle sowie über ihre Eigenschaften besitzt. Auch die Recepte des Pseudo-Democrits über die Goldbereitung werden darin aufgeführt.

Ch. E. Munroe [2]) veröffentlichte eine Schrift: Index für die Literatur der *Explosivstoffe*. — H. C. Bolton [3]) kritisirte die Abkürzungen der gebräuchlichen *Journale*, welche, wie zugegeben werden kann, weder einheitlich sind noch einer bestimmten Richtschnur folgen.

H. C. Bolton [4]) hat vor der New Yorker Akademie der Wissenschaften einen eingehenden Vortrag über die neueren *Fortschritte in der Chemie* gehalten, in welchem theoretische Lehren und Hypothesen ebenso wie die praktischen Entdeckungen auf dem gesammten Gebiete unserer Wissenschaft besprochen werden und daneben auch statistische Angaben über die internationalen chemischen Gesellschaften sich finden.

Die „*Schwingungsknoten-Theorie*" von N. M. Teplow [5]) ist nunmehr [6]) in einer zweiten Lieferung erschienen, in welcher die Erscheinungen der *Hydratation* sowie der *Krystallisation* besprochen werden.

In einem Aufsatze von Colson [7]) über einige Beziehungen zwischen *Chemie* und *Physik* stellte Dieser zunächst ein paar Gesetzmäfsigkeiten zwischen *Dichte* (D) und *spec. Wärme* (C) bei *Xylolderivaten* fest. Für die *isomeren p-Xylylenbromide*, *-chloride* und *-tetrachloride* constatirte Er, dafs das Product $D.C$ eine ziemlich gleiche Zahl vorstelle:

---

[1]) JB. f. 1885, 4. — [2]) Baltimore, J. Friedenwald. 1886. — 42 Seiten. — [3]) Appendix to report of committee of indexing chemical Literature; 1886. — [4]) Recent progress in chemistry; reprinted from the Transactions of the New York Academy of Sciences 5, No. 6. — [5]) JB. f. 1885, 4. — [6]) St. Petersburg 1886, 136 Seiten. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 46, 2.

Xylylenbromide	*D* bei 0°	sp. W. zwischen 0 u. 50°	*D.C*
aus p-Xylol	2,012	0,180	0,362
„ o-Xylol	1,988	0,183	0,363
„ m-Xylol	1,959	0,184	0,360
Xylylenchloride			
aus p-Xylol	1,417	0,282	0,399
„ o-Xylol	1,393	0,283	0,395
Xylylentetrachloride			
aus p-Xylol	1,606	0,242	0,393
„ o-Xylol	1,601	0,240	0,390

Ferner stellte Er fest, daſs die (obigen?) *Isomeren* unter einem bestimmten Druck den gleichen *Ausdehnungscoëfficienten* besitzen; und da nach Moutier[1]) bei Körpern, welche unter gleichem Druck und Volum gleichen Ausdehnungscoëfficienten haben, auch das Product aus specifischer Wärme und Dichte constant ist, so kann man folgern, daſs die Stellungsisomeren auch den gleichen Ausdehnungscoëfficienten bei constantem *Volum* zeigen. Sodann schloſs Er, ausgehend von der Betrachtung, daſs die absolute chemische Energie (*Affinität*), wobei also die Körper in einer Temperatur sich befinden, in welcher die Wärmeenergie gleich Null ist (beim absoluten Nullpunkt?), eine Function der Masse und der Entfernung sei — daſs, wenn nunmehr die einzelne Masse (bei den *Isomeren*) ebenfalls gleich sei, lediglich die relative Entfernung (Stellungsisomerie) bei der Affinität in Betracht komme. Würde demnach das Paraderivat als dasjenige betrachtet werden, in welchem die Substituenten dem Kerne näher ständen als bei dem Orthoderivat, so würde die Arbeit der Trennung, z. B. des Chlors vom Kern, in der Parareihe gröſser als in der Orthoreihe sein und in Folge dessen das *Wärmeäquivalent* gröſser für die Para- als für die Orthoderivate. Da nun ferner die Körper, in welchen die Substituenten am meisten angenähert sind, auch die gröſsere *Dichte* besitzen werden, so wird von zwei Stellungsisomeren diejenige mit gröſserer Dichte die gröſste *Bildungswärme* zeigen und, weil oben (für die Halogenderivate des Xylols wenigstens) nachgewiesen ist, daſs das Product aus specifischer Wärme und Dichte für zwei Isomere das gleiche ist, so folgt

[1]) Dieser JB.: Thermochemie.

daraus, dafs diejenige Verbindung, welche die kleinste *specifische Wärme* besitzt, auch die gröfste Bildungswärme hat. Aus Vorstehendem läfst sich für die Darstellung isomerer *Benzolderivate* folgende praktische Lehre ziehen. Da die Menge der entbundenen Wärme bei einer Einwirkung ungefähr ein Mafs ist für die Affinität und diese für die Ausbeute der einzelnen Isomeren mafsgebend ist, so kann letztere berechnet werden gemäfs der Gleichung $L - L' = f(d - d') = f(C' - C)$, in welcher L die Bildungswärme, d die Dichte, C die specifische Wärme unter constantem Druck einer Verbindung L', d', C' die analogen Gröfsen einer isomeren bedeuten. Da nun die specifische Wärme mit der Temperatur (T) wechselt, so ist zu setzen: $L - L' = f(d - d', T)$, sowie als einfache Annäherungsgleichung $L - L' = K.T(d - d')$, wenn K eine Constante ist. Für *Flüssigkeiten* ist sodann noch zu merken, dafs die latente *Schmelzwärme* eine Function der Volumänderung vom festen zum flüssigen Zustande, und daher die Dichte im flüssigen Zustande durch die latente Wärme, d. h. durch eine andere Ursache als die Affinität, beeinflufst ist; es mufs also häufig unmöglich sein, bei Flüssigkeiten die Anwesenheit von Isomeren zu constatiren. — Nach Obigem ist es nunmehr erklärlich, weshalb bei der Bildung der Xylole das *m-Xylol* in vorwiegender Menge entsteht, nämlich deshalb, weil seine specifische Wärme die geringste unter den Isomeren ist; einen analogen Grund hat die vorwiegende Entstehung von *p-Xylylenbromid* aus käuflichem Xylol, darin beruhend, dafs den erörterten Affinitätsverhältnissen gemäfs das Brom leichter ein Para- als ein Ortho- oder Metaderivat bildet.

S. v. Wroblewski[1]) veröffentlichte eine Abhandlung: über die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem *gas*förmigen und dem *flüssigen* Zustand der Materie durch die *Isopyknen*, welche eingehender zu besprechen hier nicht der Ort ist, da sie sich mit rein theoretisch-physikalischen Ableitungen befafst. Es sind darin die Versuche von Amagat[2]), Jamin[3]), Cailletet[4])

---

[1]) Ann. Phys. (2) **29**, 428. — [2]) JB. f. 1879, 70; f. 1880, 62, 63; f. 1882, 55; f. 1883, 73. — [3]) JB. f. 1883, 79. — [4]) JB. f. 1882, 117, siehe auch Cailletet und Hautefeuille, f.; f. 1881, 45 f., 54.

und namentlich Andrews[1]) einer besonderen Kritik unterzogen.

C. Laar[2]) hat Seine[3]) Hypothese der *wechselnden Bindung* (Möglichkeit mehrerer *Structurformeln* für die gleiche chemische *Verbindung*) nunmehr etwas weiter und präciser entwickelt. Die von Ihm supponirte Anschauung (welche, wie bereits erwähnt, schon in der ursprünglichen Dalton'schen Atomenlehre enthalten ist) der verschiedenen Ruhelagen für ein bestimmtes atomistisches System nennt er *Tautomerie*, und somit Substanzen, in welchen derartige zeitweilige Verschiedenheiten der Atomstructur angenommen werden können, tautomere Verbindungen. Dieselben lassen sich nach Ihm wesentlich auf zwei Typen, nämlich den der *Triaden* und den der *Dyaden*, zurückführen, von denen sich ersterer Typus charakterisirt durch eine Reihe von drei (oder auch fünf oder sieben) mehrwerthigen Atomen, welche durch eine abwechselnd einfache oder doppelte Bindung zusammengehalten werden, und wobei nur die endständigen Atome mit Wasserstoff verbunden sind, während beim Typus der Dyaden das Wasserstoffatom abwechselnd an nur zwei mehrwerthige Atome sich heftet. Endlich führte Er auch gemischte Typen (von Dyaden und Triaden) und zwar allgemein von ringförmig geschlossenen Atomgruppirungen ein und stellte für sämmtliche Typen eine Reihe von Beispielen (bekannter Verbindungen) auf, welches näher auszuführen indefs hier nicht der Ort ist.

J. D. van der Plaats[3]) empfiehlt, allgemeinen Betrachtungen und Ableitungen zufolge, die hier nicht angeführt werden können, für *Wägungen* die Combination der *Gewichte*: 1, 2, 3, 5. Mit Hülfe dieser (resp. den Decimalen oder Zehnfachen in g) können nicht nur sämmtliche Zahlen dargestellt werden, sondern sie hat auch den Vorzug, dafs 1. die Anzahl der Gewichte so klein als möglich ist und 2. die Operationen der Wägung möglichst wenig Zeit absorbiren. Auch ist es bei dieser An-

---

[1]) JB. f. 1870, 25 ff.; f. 1875, 28; f. 1876, 38. — [2]) Ber. 1886, 730 bis 741. — [3]) JB. f. 1885, 6. — [3]) Rec. Trav. ch. [illegible]-Bas. 5, 215 (Ausz.)

ordnung nicht möglich, dafs zwei Gewichte von gleichem Werthe der Wage aufliegen.

In einigen sehr lesenswerthen Aufsätzen hat Th. Carnelley[1]) Betrachtungen über die Ursachen des *periodischen Gesetzes* veröffentlicht. Da die Eigenschaften der „*Elemente*" sich als denjenigen der *Kohlenwasserstoffradicale* gänzlich analog herausstellen, so werden dieselben mindestens eine Verbindung von zwei einfacheren Körpern repräsentiren. Da ferner (bedingt durch den vierwerthigen Kohlenstoff) die Bindung mit Wasserstoff der einzelnen Radiale aufsteigt bis 4, resp. absteigt bis 1, mufs die Periodicität in sogenannten Octaven eintreten, wie sie thatsächlich in dem periodischen System vorhanden ist. Die an- und absteigende *Valenz* ist in gleicher Weise erklärt und endlich auch das Atomgewicht der einzelnen Körper selbst, welches sich mit den einzelnen Kohlenwasserstoffradicalen identisch oder doch nahezu identisch erweist. Er ist endlich der Ansicht, dafs die metallischen „Elemente" zusammengesetzt sind aus Kohlenstoff und dem *(Licht)äther*, welchem letzteren er den damit angestellten Berechnungen zufolge das Atomgewicht —2 giebt; die drei Urelemente wären dann Kohlenstoff, Wasserstoff und Aether.

J. E. Reynolds[2]) erläuterte eine Zeichnung, die Er als Hülfsmittel für die Demonstration des *periodischen Gesetzes* in Vorlesungen benutzte. Die dabei besprochenen Eigenthümlichkeiten des letzteren enthalten nichts Neues. Für die Erläuterung der Gesetzmäfsigkeit stellte Er die Reihen nach steigendem Atomgewichte nicht in horizontaler, sondern in verticaler Anordnung auf und zwar ansteigend von unten nach oben. — Hierzu bemerkte W. Spring[3]), dafs Er diese Methode bereits seit längerer Zeit für Vorlesungen ausgearbeitet habe und danach demonstrire.

Aus einem längeren Aufsatz von F. Urech[4]) über die Grundformel der *chemischen Reactionsgeschwindigkeit*[5]), welcher

---

[1]) Chem. News 53, 157, 169, 183, 197. — [2]) Chem. News 54, 1; Monit. scientif. [3] 16, 1283. — [3]) Ber. 1886, 3092. — [4]) Ber. 1886, 1700. — [5]) Siehe z. B. Berthelot und St. Giles, JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386; Guldberg u. Waage, JB. f. 1879, 22 f.; Urech, JB. f. 1885, 14 f. Potilitzin, JB. f. 1881, 12 ff.; f. 1882, 11 f.; f. 1883, 13.

im Uebrigen auszugsweise nicht gebracht werden kann, ist wesentlich hervorzuheben, dafs folgende, von verschiedenen Forschern für einfache Reactionen zweier Ingredienzien abgeleitete Grundgleichungen, wenigstens 1) und 3), nicht völlig genügen, sondern durch die nachfolgenden zu ersetzen sind. Diese (Differenzial-) Gleichungen beziehen sich auf zwei Fälle: 1) reactionsäquivalente Mischung, 2) geringer Ueberschufs des einen Ingredienzes und 3) grosser Ueberschufs desselben: 1) $d\bar{u}/dt = ku^2$ resp. $kt = (u_0 - u)/(u_0 . u) = u/(u_0 . u)$; 2) $du/dt = ku . v$ resp. $Kt = log\ nat\ (u_0/u . v/v_0)$ und 3) $d\bar{u}/dt = ku$ resp. $kt = log\ nat\ (u_0/u)$. Diese Gleichungen stehen zu einander ohne Vermittelung, obschon von einem grofsen Ueberschufs des einen Ingredienzes eine *continuirliche* Abnahme bis zu der reactionsäquivalenten Mischung und hierauf relative stetige Zunahme des anderen Ingredienzes stattfindet; es sind daher die Integralformeln von so überaus verschiedener Form nicht naturgemäfs. Aufserdem ist Gleichung 1) ungenau und Gleichung 3) unvollständig, da sie, obschon für den Umsatz zweier Ingredienzien aufgestellt, dennoch nur eines davon enthält. Demzufolge sind Gleichung 1) und 3) umzuformen, so dafs die sämmtlichen nunmehr lauten:

$$\text{I. } \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . (u^1 + \varDelta u^1) \text{ resp. } Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} . \frac{u^1 + \varDelta u^1}{u_0^1 + \varDelta u^1}\right),$$

$$\text{II. } \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . v \quad \text{,,} \quad Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} . \frac{v}{v_0}\right),$$

$$\text{III. } \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . \infty u^1 \quad \text{,,} \quad Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} . \frac{u + \infty u^1}{u_0 + \infty u^1}\right).$$

Hierin bezeichnet ∞ einen sehr grofsen, $\varDelta$ einen minimalen Ueberschufs, v ein Ingredienz sowohl von anderer Art als u, als auch in nicht reactionsäquivalentem Verhältnifs damit angewendet; u^1 eine mit u reactionsäquivalente Menge Ingredienz, die, wenn auch nicht ungleicher Art, so doch von etwas abweichendem dynamischem Charakter; im letzteren Sinn kann schon ein minimaler, über das Reactionsäquivalent hinausgehender Betrag wirken, weshalb der Gleichung I. eben der Differenzialwerth $\varDelta u^1$ hinzugefügt wurde. Die Abänderung von Gleichung 3) in Gleichung III.

hat wenig praktischen Werth, da der Quotient $(u + \infty u^1)/(u$ sich um so mehr der Einheit nähert, je gröfser ∞u^1 g u und u_0 ist. Es lassen sich nun die Gleichungen I., I ein gemeinsames Differenzial resp. in ein gemeinsames zusammenfassen, wonach man hätte:

$$\text{IV.} \quad \frac{d\bar{u}}{dt} = ku \cdot \int_0^\infty du^1 \text{ und } Kt = \log nat \left[\frac{u_0}{u} \left(\frac{u^1 + \sum}{u_0^1 + \sum} \right. \right.$$

J. J. Hood[1]) behandelte die sogenannte „Theorie de *nirten Fällung*“, d. h. Er suchte vom allgemein theo Standpunkte aus die *Verwandtschaftsgröfsen* zu messen, welcher ein Gemisch ähnlicher Salze durch die gleiche verschiedene Mengen der einzelnen Componenten zers von ihr ausgefällt wird. Hierfür führte Er eine Art von coefficienten oder vielmehr eine Gröfse (ε) ein, welche de stand angiebt, welcher von dem Metalloxyd der „stärk abscheidenden Base entgegengesetzt wird. Dieser Wide eine Function der Zeit (t), denn nicht nur wird von eine oxyd weniger ausgefällt, wenn ε grösser ist, sondern au dies für t statt hat, da ein Salz um so schwieriger zu ist, je langsamer die Base desselben aus der Lösung sich a Nennt man also zwei in Lösung befindliche Salzmassen sowie das Fällungsmittel (die Base) C und nimmt man die ausfallenden Massen von Oxyd x und y proportional sind, in welcher sie entstehen, so lassen sich die Di gleichungen aufstellen: $dx/dt = 1/\varepsilon.(A - x)(C - p -$ die correspondirende $dy/dt = 1/\varepsilon'.(B - y)(C - p - q)$, i $A - x$ resp. $B - y$ die unveränderten Salzreste bedeute Ausdruck $C - p - q$ der Rest ist, welcher von dem mittel verbleibt, da für die Bildung von x davon eine Menge $= p$ und für y eine andere $= q$ verbraucht wu nun $p = \alpha x$ und $q = \beta y$ gesetzt werden kann, die ga

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 119.

des zur Fällung verbrauchten Mittels mithin gleich $A\alpha + B\beta$ ist, wenn $C = \frac{A\alpha + B\beta}{\lambda}$ ist, so kommt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\varepsilon}(A - x)\left[\left(\frac{A}{\lambda} - x\right)\alpha + \left(\frac{B}{\lambda} - y\right)\beta\right] \text{ und}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\varepsilon'}(B - y)\left[\left(\frac{A}{\lambda} - x\right)\alpha + \left(\frac{B}{\lambda} - y\right)\beta\right].$$

Es verhält sich mithin $dx/dt : dy/dt = {}^1/_\varepsilon\,(A - x) : {}^1/_{\varepsilon'}\,(B - y)$ oder $(A - x)^\varepsilon = F(B - y)^{\varepsilon'}$, und da ebenso $A^\varepsilon = FB^{\varepsilon'}$, so resultirt die Gleichung

$$\left(1 - \frac{x}{A}\right)^\varepsilon = \left(1 - \frac{y}{B}\right)^{\varepsilon'}; \text{ woraus folgt } \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\log\left(1 - \frac{y}{B}\right)}{\log\left(1 - \frac{x}{A}\right)}.$$

Letzterer Ausdruck giebt also die Menge der entstandenen Präcipitate, x und y, an, in Ausdrücken ihrer basischen Kräfte. Erweist sich bei einem Versuche $\varepsilon = n\varepsilon'$, so zeigt dies an, dafs, in dem Mafse als n wächst, die Neigung von B, sich im Niederschlage anzuhäufen, grösser wird; wächst n mit der Temperatur, so würde in Folge dessen bei der fractionirten Fällung zur Gewinnung der einen resp. der anderen Substanz die Temperatur zu steigern resp. zu verringern sein.

Ist der Bruch ε/ε' nur wenig von der Einheit verschieden, so wird die Trennung zweier entsprechender Verbindungen eine äufserst mühselige; in dem aufserordentlichen Falle, in welchem $\varepsilon = \varepsilon'$ wäre, wäre eine Trennung überhaupt unmöglich und es würde mithin die complexe Natur einer Substanz auf diesem Wege aufzufinden gleichfalls unmöglich sein. Dafs wirklich solche Vorkommnisse existiren, beweist eine Untersuchung von Mills und Bicket[1]), nach welchen eine Trennung von *Nickel-* und *Mangansulfat* durch Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu bewirken ist; sowie ferner eine ähnliche von Mills und Smith[2]), welche die Aequivalenz von *Kobalt-* und *Nickelsulfat* zum Gegenstande hatte. Mit der Gleichheit oder

[1]) JB. f. 1882, 10 f. — [2]) JB. f. 1879, 266.

Aehnlichkeit des Atomgewichts von Nickel, Kobalt u. s.
diese Eigenthümlichkeiten nichts zu thun, da trotz der
heit der Atomgewichte von Samarium, Didym und La
Trennung dieser Körper eine überaus mifsliche ist[1]).

de Landero und Raoul Prieto[2]) führten in e
satze über die *chemischen Verbindungsgesetze* aus, dafs,
chemische Verbindung betrachtet werden könne al
gegangen durch Stofs zwischen den Partikeln der
welche eine Verbindung bilden; dafs, wenn ferner vo
werden könne, dafs die Partikel eines jeden Elementes
constanten, für sich charakteristischen Schnelligkeit in
seien, man die Gleichung aufstellen könne:

$$f = \frac{e e'}{2(e + e')}(v \pm v')^2,$$

in welcher f zunächst die in Calorien ausgedrückte Wä
bezeichnet, welche durch eine Verbindung entwickelt
die ein Aequivalent für den Verlust der Energie resp.
digen Kraft vorstellt. e und e' der Gleichung bezei
Aequivalentgewichte der verbundenen Elemente, v und v'
dynamischen Constanten, d. h. diejenigen für jedes El
stanten Mengen, welche ihren eigenthümlichen Geschw
proportional sind. Die Richtigkeit der durch die Glei
gedrückten Gesetzmäfsigkeit wurde dargethan durch d
nung von $v \pm v'$ der umgeformten Gleichung:

$$v \pm v' = \sqrt{2 f \cdot \frac{e + e'}{e e'}},$$

mittelst der für einige Metallbromide und -jodide, au
silberamalgame u. s. w. früher gefundenen Bildungsw
den derart erhaltenen Zahlen berechneten sie sodan
stanten v resp. v' für eine Reihe von Elementen, der
in der folgenden Tabelle, und zwar im Mittel aus meh
suchen, gegeben sind:

---

[1]) Siehe z. B. JB. f. 1880, 294 f. (Marignac), 392 (Au
bach); f. 1885, 477 f. — [2]) Compt. rend. 103, 934.

Metalle	K	Na	Hg	Br	J	S	Fl
Calorien . . .	45,221	49,768	9,079	44,171	32,416	47,874	5,223
Metalle	Ag	Cu	Ca	Al	Zn	Pb	Sr
Calorien . . .	12,786	4,999	50,309	48,218	13,073	5,155	37,519

D. Mendelejeff[1]) schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über *Contactwirkung*, der leider im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann.

W. Sutherland[2]) schrieb eine lediglich mathematisch-mechanische Abhandlung über das Gesetz der Anziehung zwischen den *Gasmolekülen*, welche übrigens auch im Auszuge nicht wiederzugeben ist.

P. Sabatier[3]) untersuchte bei der *Chromsäure* die Theilung einer *Base* zwischen zwei *Säuren*. Die von Berthelot[4]) gegebenen thermischen Werthe sagen aus, dass die Chromsäure in ihren Salzen nur von der Schwefelsäure, und zwar unter Bildung von Disulfat ausgetrieben wird. Es war deshalb von Interesse zu zeigen, bis zu welchem Grade durch andere Säuren eine *theilweise* Verdrängung stattfindet. Sabatier wendete zu dem Zwecke eine colorimetrische Methode an, indem er sich Normal-Lösungen herstellte, Gemische von Chromat und Dichromat, deren Gehalt an diesen Salzen bekannt war und die mit den Lösungen von Chromat, welche durch Zusatz der nachbenannten Säuren zum Theil in Dichromat übergeführt wurden, colorimetrisch verglichen wurden. Auf die Weise fand Er: *Chlorwasserstoffsäure* giebt eine beinahe völlige Zersetzung, die der Schwefelsäure gleich kommt. Dasselbe gilt von der *Phosphorsäure* und sogar von der *Trichloressigsäure*; *Essigsäure* dagegen bildete nur 0,835 Aeq. Kaliumacetat und analog verhielt sich *Citronensäure*. Durch *Kohlensäure* wurden 0,615 Dicarbonat gebildet, während *Borsäure* fast keine Einwirkung zeigte (0,925 Aeq. neutrales Chromat blieben unverändert).

H. le Chatellier[5]) veröffentlichte weitere Sätze für das *chemische Gleichgewicht*[6]) und zwar betreffend das Princip der

---

[1]) Ber. 1886, 456. — [2]) Phil Mag. [5] **22**, 81 bis 95. — [3]) Compt. rend. **103**, 138; Bull. soc. chim. [2] **46**, 294. — [4]) JB. f. 1883, 169. — [5]) Compt. rend. **102**, 1388. — [6]) JB. f. 1885, 17 f.; auch f. 1884, 26.

Aequivalenz. Ausgehend von dem mechanischen Ges
lautet: zwei Kräfte sind einander gleich, wenn sie
auf eine dritte gleich sind, stellte Er eine chemisch
mäſsigkeit auf: in jedem Gleichgewichtsphänomen blei
materielle Systeme, welche einem dritten gegenüber ä
sind, auch gegenüber einem jeden anderen Systeme ä
Um dies zu erhärten, erinnerte Er daran, dass 1) di
des *Wasserdampfes* und der Salz*lösungen* gleich sei bei
starrungspunkt der letzteren sowie für Eis; 2) die Te
Dissociation des *Chlorhydrats* in Gegenwart von Eis di
sei, wie für die Lösung des Chlors beim Erstarrungsp
letzteren. 3) Ist der Coefficient der *Löslichkeit* der g
zwei Hydrate bei ihrem Umwandlungspunkte (? muss wol
dem Punkte der Entwässerung) sowie für den gleiche
oder flüssigen Körper bei seinem Schmelzpunkte. 4)
Zersetzung der *Salze* durch Wasser gehört hierzu, da d
Antimonoxychloride nach Seinen Untersuchungen mit ei
chen sauren Lösung des entsprechenden Antimonchl
Gleichgewicht sind bei ihrem Umwandlungspunkte (?).
die Doppelzersetzung der *Salze.* Wenn ein Salz aus
sättigten Lösung sich niederschlägt, so stört dieses
nicht das Gleichgewicht bei der Umsetzung, da es äqui
seiner gesättigten Lösung. 6) Die Bedingungen des
gewichts werden nicht geändert durch Gegenwart von
welche die betreffenden Reactionen erleichtern sollen (z.
die Wirkung von anorganischen Säuren bei der Aetherific
Um obige Gesetzmäſsigkeit zu erläutern, nahm er als
die vermuthete Zersetzung des *kohlensauren Calcium*
Wasserdampf gemäſs der Gleichung: $CaCO_3 + H_2O =$
$+ CO_2$. Dieselbe muſs theoretisch ohne Volumände
sich gehen und eine Grenze zeigen, welche unabhän
Drucke ist. Bezeichnet man also mit p die Tension der
säure sowie mit p' diejenige des Wasserdampfes, so ist
gegebenen Temperatur $p/p' =$ Const. Denkt man s
mehr den Druck des Gasgemisches verringert bis zum
blicke, wo die Tension der Kohlensäure gleich wird d

ciationstension P des Calciumcarbonats, so erfordert das Gesetz der Aequivalenz, dafs bei diesem Augenblicke die Tension des Wasserdampfes im Gemische genau gleich ist der Dissociationstension P' des Calciumhydrats und somit die Gleichung bestehe $p/p' = P/P'$. Nun folgen aber die Tensionen dem Annäherungsgesetze: $\log P = -\frac{K}{P} + C = -\frac{Q}{0,542} \cdot \frac{273}{T} + C$ (I), in welchem Q die Molekularwärme der Zersetzung repräsentirt. Von diesen zwei Gleichungen kann man in Bezug auf die in Rede stehende Zersetzung ableiten:

$$\log \frac{p}{p'} = -\frac{K-K'}{T} + C-C' = -\frac{Q-Q'}{0,542} \cdot \frac{273}{T} + C-C' \quad \text{(II)}.$$

Die Constanten K und C der Gleichung (I) lassen sich leicht mit Hülfe der Dissociationstensionen für Calciumcarbonat berechnen und ebenfalls läfst sich die gleiche Berechnung für das Calciumhydrat machen. Bei 100° ist hiernach die Dissociationstension des Carbonats gleich einer 10 milliardenstel Atmosphäre und diejenige des Hydrats gleich einer millionstel. Man hat daher für 100° die Gleichung $\frac{p}{p'} = \frac{10^6}{10^{10}} = \frac{1}{10\,000}$. Das Experiment bestätigte die obigen Voraussetzungen. Kocht man in einem Kühler, dessen Ableitungsrohr abgeschlossen ist, kohlensaures Calcium mit Wasser, so tritt in Gegenwart von Calciumhydrat resp. von gesättigtem Kalkwasser Entwickelung von Kohlensäure ein, welche mittelst Kalkwasser leicht zu erkennen ist.

In einem Aufsatze, betitelt: Ueber die *absolute Neutralität*, plädirt J. R. Duggan[1]) dafür, nicht Lackmus oder andere Indicatoren (da bekanntlich eine Reihe chemisch neutral zu betrachtender Salze alkalisch oder sauer reagiren) zur Messung anzuwenden, sondern den invertirenden Einflufs auf Rohrzucker festzustellen, welcher nach Ostwald[2]) proportional den Affinitätscoefficienten der Säuren ist. Ausgehend von 150 mg Essigsäure, gegenüber deren Wirkung diejenige der übrigen Säuren relativ gemessen wurde, und welche chemisch durch 100 mg Natriumhydrat neutralisirt werden,

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 211; Chem. News 54, 68, 80. — [2]) JB. f. 1884, 20 ff.

fand Er folgende Werthe derselben, welche den gleichen invertirenden Effect wie 150 mg Essigsäure ausübten. Neben den Aequivalenten NaOH in Milligrammen sind noch diejenigen Mengen NaOH angegeben, welche den in Klammern beigefügten Säuremengen entsprechen, sowie die entsprechenden Verhältnifszahlen in Procenten:

Säuren	Inversion des Rohrzuckers		Aeq. NaOH in Milligramm für die in Klammern beigefügten Mengen Säure	Verhältnifs in Procent
	Betrag in Milligramm	Aeq. NaOH in Milligramm		
1) einbasische:				
Ameisensäure	13,8 (14,4)	12	12,5	104
Essigsäure	150 (150)	100	100	100
Propionsäure	255 (246)	138	133	96,4
Isobuttersäure	286 (273)	130	124	95,4
Milchsäure	26,1 (27)	11,6	12	103
Benzoësäure	85 (82,4)	27,9	27	96,4
Phenylessigsäure	125 (129)	37,3	38	102
2) zweibasische:				
Oxalsäure	3,71 (6,3)	3,3	5,6	169
Bernsteinsäure	66,4 (109)	45	74	164
Brenzweinsäure	57,8 (99)	35	60	171
Aepfelsäure	20,8 (38,5)	12,4	23	185
Weinsäure	10,9 (18,4)	5,8	9,8	169
Fumarsäure	10,9 (18,3)	7,5	12,6	163
o-Phtalsäure	11,6 (42,5)	5,6	20,5	366
3) dreibasische:				
Citronensäure	15,7 (46,4)	9,8	29	296

Die in Klammern zugefügten Zahlen sind diejenigen Milligramme Säuren, welche (gegenüber 150 mg Essigsäure) zeigen, wie grofs ihr relativer verzögernder Einflufs auf die Bildung von *Maltose*

aus Stärke durch Diastase ist, und zwar im Betrage von 50 Proc. Wird nun dieses als Norm für ihre relativ *neutralisirende Wirkung* genommen, so zeigt sich gemäfs der obigen Tabelle, dafs bei *einbasischen Säuren* die neutralisirende Wirkung fast gleich ist ihrer *Affinitäts*wirkung (gemessen durch die invertirende Kraft). Bei *zweibasischen* Säuren dagegen wurde keine Uebereinstimmung zwischen der Einwirkung auf Diastase und der auf Rohrzucker gefunden; im Gegentheil war die invertirende Wirkung sehr viel gröfser als jene. Die *dreibasische* Citronensäure zeigte fast das Dreifache an invertirender gegenüber der Wirkung auf Diastase. Die Salze der mehrbasischen Säuren sind hiernach alkalinischer als die der einbasischen. Es zeigt sich dies auch an den Salzen der *Phosphorsäure*, dessen (im Sinne der Substitution ihrer Wasserstoffe) normales Natriumsalz alkalisch reagirt und das schwierig zu bereiten ist. — Auch Alkohol scheint eine verzögernde Wirkung auf die Maltosebildung durch Diastase zu haben. — Zum Schlusse Seiner Betrachtungen weist Er darauf hin, dafs die völlige Vertretung der Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure nicht immer ein neutrales Salz bilde, sondern (bekanntlich) in Wahrheit manchmal ein basisches, ebenso wie umgekehrt nicht immer ein saures, sondern vielmehr manchmal ein neutrales Salz durch unvollständige Vertretung der Säurewasserstoffe entsteht (Natriummonocarbonat).

H. Landolt[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure*, zum Theil in Gemeinschaft mit Antrick, fortgesetzt. Er fügte der früher[2]) gegebenen Tabelle noch einige Daten hinzu, die füglich übergangen werden können, mit Ausnahme einer kleinen Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältnifs von schwefliger Säure zu Jodsäure zu Wasser war: $3\,SO_2 : n\,HJO_3$ zu $45\,000\,H_2O$ und in welcher Reihe das n um einen sehr kleinen Betrag wuchs. Ein Theil dieser Beobachtungen ist früher schon publicirt:

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1886, 193; auch Ber. 1886, 1317 bis 1365, wo zugleich über die früheren Untersuchungen berichtet wurde. — [2]) JB. f. 1885, 23 f.

Anzahl Mol. HJO_3 auf 3 Mol. SO_2	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
Mittlere beobachtete Zeit in Sec. . . .	58,77	52,89	47,84	43,55	39,86	36,68	33,83

Zur Ableitung einer allgemeinen Formel aus diesen sowie den früheren Daten erschien es zweckmäfsig, den Begriff der Concentration einzuführen, und wurde in der Folge mit der Concentration der schwefligen resp. der Jodsäure, C_S resp. C_J, die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen verstanden, welche in 1 ccm Flüssigkeitsmischung enthalten war. Vorläufige Rechnungen ergaben sodann, dafs von den Producten $C_J.t$ (t = Oxydationsdauer) und $C_J^2.t$ das erste eine mit zunehmendem C_J fallende, das zweite eine steigende Reihe gab, und dafs daher gesetzt werden konnte $C_J^y.t = \text{Const.}$ ($= k$), falls in diesem Ausdruck y einen zwischen 1 und 2 liegenden Exponenten bedeutete. Da ferner aus den Versuchsreihen zu ersehen war, dafs, wenn die *Concentration* der *Jodsäure* um eine gegebene Gröfse sich vervielfachte, die *Reactionsdauer* in einem constanten Verhältnifs abnahm [$C_{J''}/C_{J'} = p$ und $t_{'}/t_{''} = q$], so liefs sich die obige Beziehung durch die Gleichung $f(C_J) - qf(pC_J) = 0$ repräsentiren. Wird sodann $f(C_J) = C_J^{-y}$ gesetzt, so hat man: $C_J^{-y} = q(pC_J)^{-y}$; woraus folgt $q.p^{-y} = 1$, sowie $p^y = q$ und endlich

$$y = \frac{\log q}{\log p} = \frac{\log t_{'} - \log t_{''}}{\log C_{J''} - \log C_{J'}}.$$

Die erhaltenen Werthe für y und k lieferten bei Einsetzung in die obige Formel, welche auch zu schreiben ist: $t = k/C_J^y$, beinahe völlige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zeiten, und zwar ergab sich 1) für das Mischungsverhältnifs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 30\,000\,H_2O$, sowie der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 5{,}561$ der Ausdruck: $t = 72{,}82/C_J^{1,429}$ Secunden; 2) für das Mischungsverhältnifs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 45\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der

schwefligen Säure: $C_S = 3{,}708$, $t = 160{,}14 / C_J^{1,627}$ Sec.; 3) für das Verhältnifs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 60\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 2{,}781$, $t = 210 / C_J^{1,657}$ Sec.; 4) für das Mischungsverhältnifs endlich: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 45\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 3{,}710$, $t = 161{,}97 / C_J^{1,641}$ Sec. Aus diesen Zahlen wurde [mit Ausnahme der Versuchsreihe 1), in welcher die Beobachtungsfehler gröfser als in der anderen Reihe sein konnten] für y der mittlere Werth = 1,642 abgeleitet. — Ferner wurde die Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesammtconcentration der Mischungen bei constantem Molekularverhältnisse zwischen *schwefliger Säure* und Jodsäure, sowie der constanten Temperatur 20° vorgenommen. Folgendes waren die Versuchsresultate eines constanten Molekularverhältnisses von: $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1$.

Molekularverhältnifs: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3$.

Mol.-Verh. v. H_2O	75 000	70 000	65 000	60 000 [1])	55 000	50 000	45 000 [2])	40 000	35 000	30 000
Angewandt in g	0,09048 SO_2 0,24840 HJO_3 635,80 H_2O	0,09053 SO_2 0,24851 HJO_3 593,69 H_2O	0,11226 SO_2 0,30819 HJO_3 683,66 H_2O	— — —	0,12945 SO_2 0,35537 HJO_3 667,03 H_2O	0,13002 SO_2 0,35092 HJO_3 609,04 H_2O	— — —	0,13013 SO_2 0,35722 HJO_3 487,66 H_2O	0,13775 SO_2 0,37815 HJO_3 451,70 H_2O	0,15720 SO_2 0,43156 HJO_3 441,85 H_2O
Concentration $C_S = C_J$	2,226	2,385	2,568	2,782	3,035	3,338	3,709	4,172	4,767	5,561
Mittlere Zeit in Secunden	68,78	57,75	47,49	38,28	30,96	24,29	18,95	13,83	9,81	6,67
Nr. der Mischungen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

[1]) Siehe JB. f. 1885, 24. — [2]) Vgl. daselbst.

In der folgenden Versuchsreihe wurde das M
verhältnifs von $SO_2:HJO_3 = 1:1,4$ gewählt:

Molekularverhältnifs: $3SO_2:4,2HJO_3$.

Mol. Verh. v. H_2O . . .	90 000	85 000	80 000	75 000	
Angewandt in g . .	0,08026 SO_2	0,08026 SO_2	0,08983 SO_2	0,08983 SO_2	0
	0,30847 HJO_3	0,30847 HJO_3	0,34525 HJO_3	0,34525 HJO_3	0
	676,75 H_2O	639,16 H_2O	673,29 H_2O	631,20 H_2O	713
Concen-tration $C_S =$	1,885	1,964	2,087	2,226	2
$C_J =$	2,597	2,750	2,921	3,116	3
Mittlere Zeit in Secunden	62,35	53,90	46,07	38,99	32
Nr. der Mischungen .	1	2	3	4	

Mol.-Verh. v. H_2O . . .	65 000	60 000 [1]	55 000	50 000	
Angewandt in g . . .	0,10878 SO_2	—	0,12882 SO_2	0,12882 SO_2	(
	0,41809 HJO_3	—	0,49510 HJO_3	0,49510 HJO_3	(
	662,46 H_2O	—	663,79 H_2O	603,44 H_2O	497
Concen-tration $C_S =$	2,568	2,782	3,034	3,337	3
$C_J =$	3,595	3,894	4,248	4,672	5
Mittlere Zeit in Secunden	27,19	22,23	17,69	13,94	1(
Nr. der Mischungen .	6	7	8	9	

Mol.-Verh. v. H_2O . . .	40 000	35 000	30 000 [3]		
Angewandt in g . .	0,13779 SO_2	0,13779 SO_2	0,15720 SO_2		
	0,52958 HJO_3	0,52958 HJO_3	0,60419 HJO_3		
	516,38 H_2O	451,83 H_2O	441,85 H_2O		
Concen-tration $C_S =$	4,171	4,766	5,558		
$C_J =$	5,839	6,672	7,781		
Mittlere Zeit in Secunden	8,02	5,71	3,94		
Nr. der Mischungen .	11	12	13		

[1] Siehe JB. f. 1885, 24. — [2] Vgl. daselbst. — [3] Vgl. daselbst.

Aus vorstehenden Beobachtungen lassen sich nun
nungen ausführen über die Abhängigkeit der *Reactionsd*

der wechselnden Gesammt*concentration* bei dem constanten Verhältnifs zwischen C_S und C_J und zwar unter der Annahme, dafs die Reactionsdauer eine Function des Productes der beiden Concentrationen C_S und C_J sei. Es ist, wenn t die Zeitdauer der Reaction bedeutet: $(C_S . C_J)^z . t = \text{Const.} (= k_1)$. Der Exponent z dieser Formel kann auf gleiche Weise (diesmal aus zwei Beobachtungen) abgeleitet werden, wie der obige Exponent y, nämlich mit Hülfe der Gleichung:

$$z = \frac{\log t_{\prime} - \log t_{\prime\prime}}{\log (C_S . C_J)_{\prime\prime} - \log (C_S . C_J)_{\prime}}$$

und diente das Mittel der erhaltenen Zahlen (aus je 15 Combinationen) zur Ableitung der Constanten k_1 der Formel $t = k_1/(C_S . C_J)^z$, in welcher der Werth von k_1 mit dem angewandten Verhältnifs $C_S : C_J$ wechselt. Folgendes waren die Resultate: Aus einer Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältnifs von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1$ obwaltete, erhielt Er $t = 530{,}15/(C_S . C_J)^{1{,}277}$ Secunden; in einer mit dem Verhältnifs $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1{,}4$ fand Er $t = 457{,}71/(C_S . C_J)^{1{,}269}$ Secunden. Im Mittel ergab sich somit $z = 1{,}273$. — Die erhaltenen Werthe für k, k_1, y und z der obigen Formeln: $t = k/C_J^y$ und $t = k/(C_S . C_J)^z$ können weiter benutzt werden, um die Constanten K und x eines Ausdrucks von der Form $t = K/C_S^x . C_J^y$ abzuleiten, welcher für jede gewählte Concentration von schwefliger Säure und Jodsäure die Zeitdauer der Reaction berechnen lassen mufs. Aus den obigen Werthen: $y = 1{,}642$ und $z = 1{,}273$ läfst sich x auf die Weise berechnen, dafs man $C_S = C_J$ setzt. Man erhält dann die Gleichungen: $\frac{k_1}{(C_S . C_S)^z} = \frac{K}{C_S^x . C_S^y}$ oder $\frac{k_1}{C_S^{2z}} = \frac{K}{C_S^{x+y}}$, und, falls $C_S = 1$ ist, $k_1 = K$ und somit $2z = x + y$ oder $x = 2z - y$ oder $x = 0{,}904$. Die Constante K wurde auf verschiedene Weise bestimmt, nämlich 1) aus den obigen Versuchen über den Einflufs wachsender Mengen Jodsäure auf eine constante Quantität schwefliger Säure. In der entsprechenden obigen Formel: $t = k/C_J^y$ stellt die Constante K den Theil K/C_S^x

der allgemeinen Gleichung $t = K/C_S^x . C_J^y$ dar, woher folgt $K = k . C_S^x$. Für K folgen hieraus die Werthe: $K = 523{,}60$ resp. 529,40 resp. 529,80. 2) Aus den zwei Beobachtungsreihen über den Einflufs wechselnder Concentration bei constantem Verhältnifs zwischen schwefliger Säure und Jodsäure. Es war einmal $C_J = C_S$, somit $k_1' = K$, daher $K = 530{,}15$; das zweite Mal war $C_S : C_J = 1 : 1{,}4$ oder $C_J = 1{,}4\, C_S$. Bezeichnet man 1,4 mit α, so kommt: $k_1''/(C_S . \alpha C_S)^z = K/[C_S^x . (\alpha C_S)^y]$, somit $k_1''/(C_S^{2z} . \alpha^2) = K/(C_S^{x+y} . \alpha^y)$; woraus, da $2z = x + y$ ist, folgt: $K = k_1'' . \alpha^{y-z}$ und somit $K = 457{,}71 . 1{,}4^{0{,}369} = 518{,}21$. Aus diesen vier Zahlen ergiebt sich als Durchschnitt $K = 525$; setzt man aufserdem aber $K = (C_S^{0{,}904} . C_J^{1{,}642})\, t$, so berechnet sich hieraus $K = 524{,}35$. Zur Berechnung der *Zeitdauer* des Vorgangs zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure* aus beliebig gewählten Concentrationen wäre daher folgende Formel zu benutzen:

$$t = \frac{524{,}35}{C_S^{0{,}904} . C_J^{1{,}642}} \text{ Secunden,}$$

gültig für die Temperatur von 20°, worin C_S und C_J die anfänglich in 1 ccm Mischung enthaltene, in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte der activen Substanzen bezeichnen. Die im Original nachzulesenden, zum Vergleich ausgezogenen Tabellen lassen die gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch durchweg erkennen. Die Abweichungen von der Beobachtung waren in allen Fällen kleiner als eine Secunde und durchschnittlich nur 1,4 Proc., sofern wenigstens die Reactionsdauer nicht mehr als etwa 60 Secunden betrug. Für Mischungen jedoch, welche diese Grenzen überschreiten, genügt die obige Formel nicht mehr, weil sie zu kleine Werthe liefert; dies fand statt bei den Mischungen: $3 SO_2 : 2{,}1 HJO_3 : 60000\, H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}948$); $3 SO_2 : 1{,}8 HJO_3 : 60000 H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}670$); $3 SO_2 : 1{,}5 HJO_3 : 60000 H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}391$); sowie $3 SO_2 : 1{,}3 HJO_3 : 60000 H_2O$ ($C_S = 2{,}783, C_J = 1{,}113$). Ueberhaupt wird, wenn man die Concentrationen anders nimmt als gemäfs dem Ausdruck $C_S < 3 C_J$, der obige Ausdruck für die Berechnung ungültig. Soll er dennoch gültig gemacht

werden, so müssen ihm Glieder zugefügt werden, welche nach der bekanten Form $f(x) = \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \frac{c}{x^3}$ u. s. w. sich darstellen lassen. Es würde also bei dem soeben erwähnten Verhältnifs: $3SO_2 : 2{,}1 HJO_3 : 60000 H_2O$, bei welcher die Reaction 70 Minuten dauert, der Ausdruck lauten:

$$t = \frac{524{,}35}{C_S^{0,904} \cdot C_J^{1,642}} + \frac{70}{(C_S^{0,904} \cdot C_J^{1,642})^2},$$

und in analoger Weise würden die übrigen Berechnungen zu formuliren sein. Zum Schlufs erörterte Landolt den Zusammenhang seiner Exponenten x und y mit dem von van't Hoff[1]) aufgestellten Exponenten i, welcher letztere die Wirkung zwischen den Substanzmolekülen und dem Wasser in Rechnung bringt und daher für Reactionen gilt, welche in verdünnter Lösung vor sich gehen. Es zeigte sich dabei, dafs die Werthe von i mit steigender Jodsäuremenge allmählich etwas abnehmen; berechnete Er sie für die verdünntesten Lösungen, in welchen die gegenseitige Anziehung der Substanzmoleküle verschwindet, so erhielt Er das Resultat $i_{HJO_3} = 1{,}650 - 1{,}633 - 1{,}607$, also im Mittel $i_{HJO_3} = 1{,}630$. Diese Zahl stimmt aber so gut wie völlig überein mit der oben gefundenen Zahl für den Exponenten $y = 1{,}642$, weshalb die Identität beider Art Constanten angenommen werden kann. Nicht minder war dies der Fall für den Exponenten x (schweflige Säure) $= 0{,}904$, da hierfür $i = 0{,}93$ bis $1{,}08$ gefunden wurde. Nach der Gleichung $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$, wodurch die beiden ersteren Körper mit den durch das Product $C_{SO_2}^{3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJO_3}^{i_{HJO_3}}$ dargestellten Mengen in Wirkung treten, hätte aber $x = 3 . i_{SO_2} = 3 . 0{,}904$ gefunden werden müssen. Daher meint Landolt (weil die Constanten i für 1 Mol. der Körper gelten), es würden in Wahrheit bei der Reaction von schwefliger Säure gegen Jodsäure nicht auf einmal $3SO_2$ gegen 1 HJO_3 verbraucht, sondern successive immer 1 Mol. gegen 1 Mol., den Gleichungen gemäss: 1) $SO_2 + HJO_3 = SO_3 + HJO_2$; 2) $SO_2 + HJO_2 = SO_3 + HJO$; 3) SO_2

---

[1]) In der JB. f. 1885, 19 erwähnten Abhandlung.

$+ HJO = SO_3 + HJ$. Und obschon die Verbi
HJO_2 und HJO bis jetzt nicht dargestellt wurden, so
doch nach Ihm nichtsdestoweniger eine vorübergehende
derselben angenommen werden. Ueberhaupt ist Land
van't Hoff[1]) der Ansicht, dafs die jetzt geltenden che
Gleichungen, welche mehrere Moleküle eines Körpers gege
eines anderen Körpers in Reaction bringen, die wahren V
nicht ausdrückten, sondern dafs meistens nur 1 Mol.
1 Mol. successive reagire (Ansichten, welche von den Ch
schon seit Langem stillschweigend adoptirt sein dürften.

Eine Ergänzung[2]) obiger Versuche und Betrachtungen,
wesentlich die Genauigkeit der Bestimmung der Const
und *y* zum Gegenstande hat, läfst sich im Auszuge leide
wiedergeben.

O. Liebreich[3]) erkannte bei der Reaction von N
carbonat gegen *Chloralhydrat*: $CCl_3CH(OH)_2 + Na_2CO_3 =$
$+ HCOONa + NaHCO_3$, sowie auch derjenigen von *J*
gegen *schweflige Säure*: $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + H$
$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$, einen sogenannten todten *Re*
raum, d. h. einen Ort innerhalb des Gefäfses (bei vollko
Mischung), in welchem sichtlich eine Reaction nicht sta
Man sieht nämlich bei der Einwirkung des Natriumca
auf Chloralhydrat bei geeigneter Concentration (gleiche
wässeriger Lösungen von 331 g Chlorhydrat und 212 g N
carbonat im Liter) das Chloroform nicht in öligen
sondern in Nebeln sich abscheiden; jedoch (falls im Reage
operirt wird) mit Ausnahme einer oberen, deutlich abgeg
Schicht, etwa 1 bis 3 mm unterhalb des Meniscus, innerha
cher Alles klar bleibt, also keine Reaction eintritt. In vers
geformten Gefäfsen sieht man die Erscheinung etwas
z. B. in horizontal gelegten Glasröhren tritt der todte R
beiden Seiten auf; allgemein wurde constatirt, dafs nur
Stellen, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ka

---

[1]) Etudes de dynamique chimique, 28. — [2]) Berl. Akad. Ber. 18
— [3]) Berl. Akad. Ber. 1886, 959.

todte Raum auftrat, so dafs mithin in Röhrchen, welche völlig angefüllt und sodann mit einer Glasplatte verschlossen wurden, die Zersetzung völlig gleichmäfsig vor sich ging. — Für die Jodreaction benutzt man Lösungen von 0,25 g Jodsäure im Liter Wasser oder derselben Menge im Liter einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser; ferner die schweflige Säure in einer derartigen Concentration, dafs 5 ccm ihrer Lösung in Wasser 2 ccm einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat genau entfärben. Zum Versuch mischt man 10 ccm der Jodsäure- mit 3 ccm Schwefligsäure-Lösung. In weiten Röhren tritt die Reaction schneller als in engen ein und zeigt sich der Anfang derselben im *Centrum* einer Röhre. — Giefst man die Chloralhydrat- resp. Jodsäuremischungen in ein Gefäfs, worin die Flüssigkeiten durch feine Glasperlen aufgesogen werden, so tritt keine Umsetzung ein: ein Beweis dafür, dafs *Capillarräume* im Stande sind, chemische *Reactionen* völlig aufzuheben.

Die kurze Besprechung einer Broschüre von A. Wunderlich[1]) über die *Configuration organischer Moleküle* ist in der unten[2]) bezeichneten Quelle zu finden.

M. Traube[3]) spricht sich in einer Abhandlung über den Wechsel der *Valenz* und über Verbindungen von *Molekülen* mit *Atomen* für die Fähigkeit der Moleküle aus, in Wahrheit als geschlossene Gruppen noch eine starke Anziehung auf freie Atome und nicht etwa nur allein auf Moleküle äufsern zu können. Um die Valenz des Aluminiums = 3 aufrecht zu erhalten, nimmt Er an, im *Aluminiumchlorid*, Al_2Cl_6, besitze das Molekül Al_2 die Valenz 6 und habe sich als solches mit sechs einzelnen Atomen Chlor verbunden; analog ist nach Ihm zwar das Atom des *Eisens*, *Mangans*, *Nickels*, *Kobalts* und *Chroms* zweiwerthig, das Molekül Fe_2, Mn_2 u. s. w. jedoch sechswerthig. *Kupfer* und *Quecksilber* sind sowohl als Atome (in den Oxydverbindungen) als auch Moleküle (Hg_2 und Cu_2, in den Oxydulverbindungen) zweiwerthig. Vom *Silber* meint Er, weil dasselbe in seinen Verbindungen sehr den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen ähnlich sei, es

[1]) Würzburg, 1886. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 592. — [3]) Ber. 1886, 1117.

träte ausschliesslich als (zweiwerthiges) Molekül auf, wona das *Chlorsilber* Ag_2Cl_2 zu schreiben, sowie die Existenz des *oxyduls* durch die Formel $(-Ag_2-Ag_2-)O$ erklärt wäre.

L. Henry[1]) versuchte die *constante* Vierwerthigk *Kohlenstoffs* auf die Art zu erweisen, dafs Er (ausgehend Ansicht, man könne die verschiedenen Wasserstoffe im der Reihe nach durch verschiedene Methoden der Subs substituiren) nach je vier Methoden *Mononitromethan* u *tonitril* darstellte und auf ihre Identität prüfte. Er operirte dafs Er das 1) auf gewöhnliche Weise erhaltene Nitromet den auf folgenden Wegen bereiteten Nitromethanen v 2) aus Monochloressigsäure, dessen Kaliumsalz mit Kali behandelt wurde[2]); 3) aus Monochloressigsäure nach Umw in Monochlormalonsäure-Diäthyläther, trockene Destillat daraus erhaltenen *Monochlormalonsäure*[3]) und Ueberfüh hierdurch zurückgebildeten Chloressigsäure in Nitrometh der Methode 2); 4) aus *Formyltricarbonsäureäther*[4]), wel nächst in das *Monochlorderivat*, $CCl(COOC_2H_5)_3$, überz war und dessen daraus dargestellte Säure durch Destill Monochloressigsäure überging, die nunmehr mit salpetri Kalium zersetzt wurde. Es fand sich völlige Identitä Nitromethane vor. — Ebenso fand Er Identität zwischen fo auf verschiedene Art dargestellten *Acetonitrilen:* 1) aus cyanid und Jodmethyl; 2) aus Kaliumcyanid und Monoch säure, sowie trockene Destillation der erhaltenen Cyanessig 3) durch trockene Destillation der *Cyanmalonsäure*, deren *äther*, $CN-CH(COOC_2H_5)_2$, durch Einwirkung von Cya auf Monochlormalonsäure-Aethyläther entstand; 4) endl Cyankalium und der aus Formyltricarbonsäureäther nach zu bildenden Monochloressigsäure. — Natürlich fufst der stehende Beweis auf der Anschauung, dafs während des V der erwähnten Reactionen die Atome innerhalb des Mole

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 644. — [2]) JB. f. 1872, 296. — [3]) und Guthzeit, JB. f. 1880, 830. — [4]) JB. f. 1879, 613. — [5]) van JB. f. 1874, 561.

derselben Stelle bleiben, eine zwar allgemein herrschende Ansicht, die aber a priori wenig wahrscheinlich sein dürfte. *(F.)*

J. Wislicenus[1]) hat Seine[2]) Anschauungen über die *geometrische Isomerie organischer Verbindungen* in einer grösseren Schrift: über die räumliche Anordnung der *Atome* in organischen *Molekülen*, des Ausführlichen niedergelegt. Seinen Ideen liegt die van't Hoff'sche[3]) Hypothese über Structurformeln im Raume für Kohlenstoffverbindungen zu Grunde, doch geht Er über dieselbe durch Verallgemeinerung der diesbezüglichen Ideen weit hinaus; da im Uebrigen in der Abhandlung nur bekannte Thatsachen discutirt werden, so kann an diesem Orte nicht näher auf den sehr lesenswerthen Aufsatz eingegangen werden. Indefs dürfte es wohl an der Zeit sein, gegenüber der neuerdings mehr und mehr hervortretenden Neigung, räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen zu formuliren, auf eine schon früher von Berthelot[4]) ausgesprochene Ansicht hinzuweisen, wonach jede Darstellung einer chemischen Verbindung durch Formeln so lange ungenügend bleibt, als darin Rotations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle resp. Atome nicht zum Ausdruck kommt. *(F.)*

H. Trey[5]) studirte den Einflufs einiger Neutral*salze* auf die *Katalyse* des *Essigsäure-Methyläthers* durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Die Salze bestanden aus den Chloriden resp. Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden; jene (die Chloride) wurden der Salzsäure, diese (die Sulfate) der Schwefelsäure und zwar in wechselnden Mengen hinzugefügt. Diejenigen hygroskopischen Chloride, welche nicht zu wägen waren, kamen in Lösungen von bestimmtem, durch Silberlösung ermitteltem Chlorgehalt zur Verwendung. Die benutzten Normalsäurelösungen enthielten ein g-Aeq. im Liter und wurden diesen nachher $^1/_4$, $^1/_2$, 1 u. s. w. Aeq. Neutralsalz hinzugefügt. Einen Theil der Lösungen verdünnte Er auf das $2^1/_2$fache, einen anderen auf das 5- und einen dritten auf das $12^1/_2$fache; die Versuche führte Er ferner derart aus, dafs je 10 ccm Säure-Flüssigkeit in ein

[1]) Leipzig: S. Hirzel 1887. Aus: Abhandlungen der sächsischen Ges. der Wissensch. 1886, 77 Seiten. — [2]) JB. f. 1873, 559. — [3]) JB. f. 1875, 9. — [4]) Daselbst, 10. — [5]) J. pr. Chem. [2] 34, 353.

Fläschchen pipettirt, dasselbe in dem Thermostaten auf
bracht, sodann mit 1 ccm Methylacetat versetzt, 1/2 Mi
schüttelt und wiederum in den Thermostaten gestellt
Nach Verlauf einer passenden Zeit nahm Er in Interva
10 Minuten je 1 ccm der Lösung mit einer Pipette her
titrirte die freie Säure mit Barytwasser (1/20 normal), w
Zunahme der letzteren ein Maſs für den Zerfall des
acetats gab. Endlich wurde auch, nach längerer Einwirk
Endwerth bestimmt. Für die Berechnung benutzte Er
Ostwald[1]) ausgearbeitete Tabelle der Grössen *log b — lo*
Da die im Original befindlichen einzelnen, tabellarisch zu
gestellten Versuchsergebnisse hier nicht mitgetheilt wer
nen, so sei lediglich das Schluſsergebniſs hervorgehoben,
Folgendes aussagt: die *Reactionsgeschwindigkeit* der *Chl*
stoffsäure wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstä
jenige der *Schwefelsäure* dadurch vermindert. Numeri
ziehungen über den Einfluſs verschiedener Salze (z. B.
der Abhängigkeit vom Molekulargewicht) lassen sich
Sicherheit constatiren. — Uebrigens wurden auch *Methyl*
säure und *Dichloressigsäure* mit ihren Natriumsalzen u

A. Römer[2]) untersuchte den Einfluſs der *Masse*
Chlorirung brennbarer *Gase* und zwar von *Wasserstoff*,
oxyd, *Methan*, *Aethan*, *Propan*, *Propylen*, *Aethylen*, *Acet*
Benzol. Die Versuche wurden mittelst eines im Origin
beschriebenen *Apparates* angestellt, welcher im Wesentli
einem Eudiometer bestand, der in zwei Theile zerlegbar
in dessen einem Theile (*A*) die Gase zusammenkamen,
sie im anderen (*B*) gemessen wurden. Mit sämmtlich
wurden je zwei Versuche angestellt; bei dem einen setzte
das Gas sich in *A*, das Chlor sich in *B* befand, den ganzen
einige Stunden lang dem directen Sonnenlichte aus und
erst in dem Augenblick, in welchem der verbindende Hahn
wurde, eine schwarze Kappe über *A*, so daſs Chlor und

---

1) In der JB. f. 1884, 20 f. besprochenen Abhandlung. — 2)
233, 172 bis 215.

omente ihres Zusammentreffens stark belichtet waren. Der Versuch wurde ganz im Dunkeln ausgeführt. Es ergab nächst, daſs die Homologen des Aethans, das Acetylen s Kohlenoxyd, sich gegen Chlor wie Wasserstoff verhielten, e verbinden sich mit demselben nur unter Einwirkung des ınd zwar dann, wenn sie gemischt demselben ausgesetzt eine getrennte Isolation ist für sie ganz ohne Wirkung. ı vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Chlor ıne jegliche Mitwirkung des Lichts. Die Versuche mit insbesondere ergaben, dass die Kohlenstoffbindung desjenigen der Aethan-, nicht aber der Aethylenreihe h, daſs mithin in demselben *keine* Doppelbindungen, sonın einfache Bindungen enthalten sind[1]). — Ferner wurhan, Propan, Acetylen, Kohlenoxyd nicht nur mit Chlor, mit Wasserstoff und Chlor zusammen, endlich Propan tylen und Chlor, sowie mit Methan und Chlor verpufft. ıltate dieser Versuche sind in nachfolgender Tabelle zugestellt (s. f. Seite).

e Vertheilung des Chlors findet also hiernach nicht bei ısen statt, sondern nur bei den Gemischen: Methan:off. Kohlenoxyd-Wasserstoff und Propan-Acetylen. Mit elegung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes[2]) der irkungen leitete Er sodann das Verhältniſs k/k' der Afnstanten nach einfachen Differenzialgleichungen ab, woerhielt: $\frac{k}{k'} = \frac{\log p - \log(p - X)}{\log q - \log(q - Y)}$, in welcher Gleichung ɔlüm des einen, q das des anderen brennbaren Gases und $X + Y = r =$ dem Volum des Chlors ist. Die oben Tabelle verzeichneten Verhältniſszahlen der Affinitätsten stimmen aber unter sich viel zu wenig überein, als rfür die Guldberg-Waage'sche Gesetzmäſsigkeit zusein könnte. Die Einwirkung des Chlors auf die obigen st vielmehr dem Versuch zufolge den wirkenden Stoffen ›portional.

homsen, JB. f. 1880, 129, 434; f. 1882, 407. — [2]) JB. f. 1879, 22.

Nr.	Brennbare Gase		Verhältniss der brennbaren Gase		Chlor absolut	Chlor auf 100 brennb. Gas	Vertheilung des Chlors absolut	Vertheilung des Chlors relativ	Verhältniss der Affinitätsconstanten $k:k'$
2	CH_4	61,255	100,0	a	31,6	26,65	25,55 6,05	80,850 19,150	4,30
	H_2	54,37	84,7	b	35,3	29,8	29,25 6,05	82,395 17,605	5,14 Mittel = 4,72
3	CH_4	54,56	100,0	a	41,20	36,1	34,88 7,30	84,66 15,34	7,81
	H_2	59,61	108,7	b	39,85	34,9	30,18 9,67	75,73 24,27	7,54 Mittel = 7,68
4	CH_4	62,799	100,0	a	48,885	47,0	38,09 10,795	77,91 22,09	3,19
				b	50,52	47,9	41,34 9,16	81,83 18,17	4,43
	H_2	42,596	67,83	c	50,52	47,9	39,725 10,795	78,64 21,36	3,42 Mittel = 3,68
5	C_3H_8 H_2	70,062 44,988	100,0 64,22		34,48	Sämmtliches Chlor ging an Propan.			
6	C_3H_8 H_2	47,013 63,117	100,0 134,9		69,24	Sämmtliches Chlor ging an Propan; es trat sogar Disubstitution ein, ehe Wasserstoff mit Chlor in messbarer Menge sich verbinden konnte.			
7	C_2H_2 H_2	33,917 37,52	100,0 110,6		23,89	Sämmtliches Chlor ging an das Acetylen.			
8	H_2 CO	96,133 30,317	100,0 31,54		29,2	23,1	27,78 1,42	95,14 4,86	 7,12
9	H_2 CO	55,43 49,17	100,0 88,7		49,25	47,1	37,40 11,85	75,94 24,06	 4,07
10	H_2 CO	35,223 77,15	100,0 219,05		40,85	36,34	23,5 17,35	57,53 42,47	 4,32
11	C_3H_8 C_2H_2	29,31 47,90	100,0 163,43		25,63	33,2	13,12 12,51	51,19 48,81	 3,47
12	C_3H_8 C_2H_2	68,78 38,72	100,0 56,3		49,74	46,23	34,9 14,855	70,17 29,83	 1,47
13	C_3H_8 C_2H_2	45,06 42,75	100,0 94,87		46,39	52,9	29,04 17,35	62,60 37,40	 1,99
14	C_3H_8 CH_4	30,144 63,14	100,0 209,5		47,41	Nur das überschüssige Chlor hat sich mit Methan verbunden.			

W. Spring[1]) hat nunmehr, nachdem Er[2]) aus Baryumsulfat und Natriumcarbonat *Baryumcarbonat* durch Druck hat erhalten können, auch umgekehrt auf letzteres *schwefels. Natrium* unter Druck reagiren lassen. Das Sulfat wurde durch Schmelzen ausgetrocknet, sodann zu einem feinen Pulver zerrieben und nun zum wiederholten Trocknen mehrere Stunden lang bei 160° hingestellt; insgleichen trocknete Er das präcipitirte Baryumcarbonat mit grofser Sorgfalt und wurde sodann das Gemisch der Körper (1 Thl. Baryumcarbonat auf 3 Thle. Natriumsulfat), das durch längeres Schütteln innerhalb eines trocknen Gefäfses bereitet war, zunächst nur einige Augenblicke einem Druck von 6000 atm. ausgesetzt. Hierdurch schon liefsen sich 59,16 Proc. Carbonat in *schwefels. Baryum* verwandeln, aber es ergab sich aufserdem, dafs selbst in dem lediglich geschüttelten Gemisch 49,79 Proc. Baryumsulfat vorhanden waren, also 9,5 Proc. mehr, als durch Einwirkung einer Lösung von Natriumsulfat auf trockenes Baryumcarbonat erhalten werden können (= 40,29 Proc.[3]), während die eine Pression 9,37 Proc. mehr als durch Schütteln ergab. Nach drei Compressionen hatte sich 69,25 Proc. und nach sechs 73,31 Proc. Baryumsulfat gebildet. Was den Einflufs der Zeit betrifft, so wurde constatirt, dafs das nicht gepresste Gemisch selbst nach 14 Tagen nicht mehr als im Augenblick sich zersetzt hatte; das durch einmaliges Pressen Erhaltene gab nach 14tägigem Hinstellen (unter gleichem Druck) statt 59,16 Proc. 64,66, das nach dreimal wiederholter Druckwirkung nach gleichem Zeitverlauf 77,38 Proc., während endlich das nach sechsmaliger Compression Gewonnene statt der oben vermerkten Menge 80,31 Proc. lieferte. Indessen wichen diese Mengen kaum von denjenigen ab, welche unter sonst gleichen Umständen nach sieben Tagen resultirten; wonach man also sagen kann, dafs schon nach dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Carbonat und dem Sulfat eingetreten ist. — Bei erhöhter Temperatur scheint die in Rede stehende Reaction statt befördert im Gegentheil verhindert zu werden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 299. — [2]) JB. f. 1885, 461. — [3]) Vgl. Malaguti in der JB. f. 1857, 64 f. besprochenen Abhandlung.

V. v. Richter[1]) führte in einer Abhandlung „über den sogenannten *kritischen Druck*[2]) *fester Subsanzen*“ aus, dafs, wenn ein schmelzbarer, fester Körper unter einem geringeren Druck als demjenigen sich befindet, welcher der Dampftension bei der *Schmelz*temperatur entspricht, derselbe beim Erhitzen nicht schmelzen könne, sondern direct in den gasförmigen Zustand übergehen müsse. Um dies zu erweisen, brachte er *Benzol* in einer Glasröhre zum Erstarren, welche mit einer Wasserluftpumpe versehen war. So lange nun der Druck im Rohr unterhalb 35,6 mm (seiner Dampftension bei der Schmelztemperatur = 5°) gehalten wurde, gelang es nicht, durch Erwärmen das feste Benzol zum Schmelzen zu bringen[3]). Um dieses Experiment als *Vorlesungsversuch* einzurichten, ist es zweckmäfsig, zwischen die zu evacuirende Röhre und die Luftpumpe eine tubulirte Glaskugel von etwa 300 ccm Inhalt einzuschalten, die mit Eis kühl zu halten ist. Derart ist es möglich, dafs selbst bei sehr starkem Erhitzen (wobei sonst der Druck steigt und infolge dessen Schmelzung eintritt) die Substanz nicht zur Verflüssigung, sondern nur zum Verdampfen zu bringen ist. — Der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, liegt nach Ihm darin, dafs wie bei Flüssigkeiten auch bei festen Körpern einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, also auch umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. Dem entsprechend wurden für *Quecksilberchlorid* (Schmelzpunktstension 420 mm) folgende correspondirende Temperaturen und Drucke gefunden; bei 20 mm 200°; bei 130 mm 240°; bei 250 mm 265°; bei 370 mm 270°. Für *Jod* (Schmelzpunktstension 90 mm) ergab sich: bei 20 mm 85°; bei 30 mm 90°; bei 75 mm 110°.

A. Schrauf[4]) bestimmte die thermischen Ausdehnungscoefficienten des prismatischen *Schwefels*. Für die einzelnen *Krystallaxen*, deren Verhältnifs $a:b:c = 0,4272160:0,5249451:1$ ist, fand Er die Ausdehnung für 1° ($t = 21°$) $\alpha_a = 0,000068486$,

---

[1]) Ber. 1886, 1057, 1938. — [2]) Siehe namentlich JB. f. 1880, 39 f. (Loth. Meyer, Carnelley, Pettersson). — [3]) Vgl. Carnelley, JB. f. 1882, 104. — [4]) Ann. Phys. [2] 27, 315.

$\alpha_b = 0{,}000086039$, $\alpha_c = 0{,}000021441$; der mittlere Werth der Ausdehnungscoefficienten beträgt $\alpha_m = 0{,}000058655$. Dieser Werth stimmt fast mit dem von Fizeau[1]) gegebenen $0{,}00006413 + 33{,}48\ \Delta t\ (t = 40^0)$ überein, da dieser Ausdruck für $t = 21^0$ wird: 0,00005777. Diese Ausdehnungscoefficienten sind an relativer Gröfse identisch mit den oben gegebenen Längen der Krystallaxen, wenigstens für a und b; letztere lassen sich nämlich in das Verhältnifs umschreiben: $a' : b' : c' = 0{,}0000700076 : 0{,}0000860223 : 8 \times 0{,}0000204836$; wonach also für c' ein achtmal gröfserer Werth einzusetzen wäre. Würde man nun die gewöhnliche Pyramide des Schwefels mit dem krystallographischen Symbol: $8\,P = 881$ bezeichnen, so würde die Axe c' achtmal kleiner werden, wodurch der Factor 8 eliminirt wäre. Man erhielte dadurch das Resultat: Die Ausdehnungscoefficienten sind mit den Werthen der Krystallaxen identisch. Zugleich wäre damit erwiesen, dafs *Wärmeausdehnung* und die morphologische Anordnung der Coordinatenaxen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. Es wäre weiter zu folgern, dafs die krystallisirten anisotropen *Elemente* nicht aus einem molekularen, nach dem Decrescenzgesetze aufgeschichteten Kugelhaufen bestehen, da z. B. in einer Pyramide, aufgebaut aus kugelförmigen Molekülen, die linearen Ausdehnungscoefficienten nach allen Seiten des Raumes gleich sein müfsten. Vielmehr wird die Form des *Moleküls*, statt durch eine Kugel, durch ein axial ungleiches *Ellipsoid* repräsentirt sein. — Aehnliche Umsetzungen des Axenverhältnisses a, b, c in ein analoges Verhältnifs des Ausdehnungscoefficienten a', b', c' hat Er ferner aus den von Fizeau[1]) gegebenen Daten für *Antimon* und *Wismuth* berechnet.

A. Naccari[2]) lieferte eine neue Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten von *Wasser* zwischen 0 und 4⁰, derart, dafs Er denjenigen des *Glases* zwischen diesen Temperaturen genau berücksichtigte. Für letzteres fand Er k (Ausdehnungscoefficient) $= 25{,}0 . 10^{-6}$, jedoch zwischen 0 und $9{,}5^0$ $k = 25{,}3 . 10^{-6}$; sowie mit Berücksichtigung jenes Werthes den Ausdehnungscoefficienten

---

1) JB. f. 1869, 83 ff. — 2) Ann. Phys. Beibl. 10, 13.

des Wassers zu $u = 136{,}3 . 10^{-6}$ im Mittel aus drei Versuchen. Diese Zahl stimmt am besten mit einer von Rossetti ($136 . 10^{-6}$) gegebenen [1]) überein, während eine von Bonetti (1885) berechnete ($= 158{,}2 . 10^{-6}$) mit fast allen früheren Bestimmungen in Widerspruch steht.

A. Kurz [2]) gab folgende Formel zur Berechnung der Ausdehnung des *Wassers* und zwar zwischen 0 und 20°, vorausgesetzt, dafs man sich mit der fünften Decimale begnügt, die nur bis zum Quadrate der Temperatur geht: $v_t = 1{,}000122\,(1 - 0{,}000060\,t + 0{,}0000075\,t^2)$. In dieser Gleichung ist v_4 gleich Eins gesetzt.

Der Aufsatz von Loth. Meyer und K. Seubert [3]) über die Einheit der *Atomgewichte* ist auch in einem anderen englischen Journal [4]) erschienen, nicht minder [5]) die Abhandlung von Denselben [6]) über die Prout'sche Hypothese und das Atomgewicht des *Silbers*.

Die Arbeit von E. J. Mills [7]) über die Regelmäfsigkeiten in den *Atomgewichten* der *Elemente* hat Derselbe [8]) fortgesetzt. Er beschäftigte sich nunmehr mit der Genesis und der Classification der Elemente sowie einigen damit zusammenhängenden Erscheinungen.

J. D. van der Plaats [9]) hat weitere [10]) *Atomgewichts*bestimmungen resp. -berechnungen auf Grundlage der Arbeiten von Stas vorgenommen und zwar für *Silber*, *Chlor*, *Brom*, *Jod*, *Schwefel*, *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*, *Stickstoff* und *Blei*. Aus der Synthese des Schwefelsilbers und Analyse des Silbersulfats, der Synthese des Chlorsilbers und Analyse des chlorsauren Silbers, der Synthese des Bromsilbers und Analyse des bromsauren Silbers, der Synthese des Jodsilbers und Analyse des jodsauren Silbers fand Er im Mittel $Ag = 107{,}9296$ ($O = 16$); für Chlor (aus der Silberverbindung resp. dem Silberchlorat) $Cl = 35{,}456$ mit der Schwankung 0,005; für Brom in analoger Weise $Br = 79{,}955$ mit der Schwankung 0,01; für Jod dito $J = 126{,}857$ mit der

---

[1]) JB. f. 1867, 45 f. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 14. — [3]) JB. f. 1885, 29. — [4]) Chem. News 53, 245. — [5]) Daselbst 54, 17. — [6]) JB. f. 1885, 30. — [7]) JB. f. 1884, 45. — [8]) Phil. Mag. [5] 21, 151. — [9]) Ann. chim. phys. [6] 7, 499; Chem. News 54, 52, 66, 78, 88, 101, 163, 171, 186. — [10]) JB. f. 1885, 31.

Schwankung 0,01; für Schwefel (aus Schwefelsilber und Silbersulfat) S = 32,06 mit der Schwankung 0,01; für Kalium aus Chlor- oder Bromkalium resp. Kaliumchlorat oder -bromat K = 39,144 mit der Schwankung 0,01; für Natrium (aus den analogen Substanzen) Na = 23,049 mit der Schwankung 0,005; für Ammonium (dito) NH_4 = 18,078 mit der Schwankung 0,005; für Lithium (dito) Li = 7,024 mit der Schwankung 0,01; für Stickstoff (aus den Nitraten von Kalium, Natrium, Lithium und Silber) *N* = 14,05 mit der Schwankung 0,01; von *Blei* endlich (aus dem Sulfat und Nitrat) Pb = 206,91 mit der Schwankung 0,05.

A. Popper[1]) kam bei Wiederholung der Pfeifer'schen[2]) Versuche über die Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Antimon* zum gleichen Resultat, dafs nämlich dasselbe = 121 sei, und zwar fand Er dies nicht nur für das elektrisch abgeschiedene explosive, sondern auch für das auf gleichem Wege gewonnene krystallinische Antimon. Da nun aber diese Zahl (121) gröfser ist als die nach den zuverlässigsten analytischen Methoden erhaltene (119,6), obwohl die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Abscheidung eine Verkleinerung derselben zeigen sollten, so prüfte Er die zur Verwendung gekommenen Lösungen von Antimonchlorür auf etwaige Verunreinigungen. Es ergab nun zwar eine erneute Untersuchung, bei welcher vorher früher verwendete Leinwandsäckchen durch reine Thonzellen ersetzt wurden, für das Atomgewicht Sb = 120,7 (im Mittel); allein diese Zahl ist von der früheren nicht erheblich verschieden und liegt immer noch ziemlich viel höher als die von Cooke[3]) ermittelte[4]). Es ist deshalb möglich und wahrscheinlich, dafs, wenn auch die gewöhnlichen Verunreinigungen (Eisen und Arsen sowie Wismuth) in dem verwendeten Antimon nicht nachzuweisen waren, dennoch vielleicht eins der seltenen Elemente (Germanium?) in demselben vorhanden gewesen sei.

---

[1]) Ann. Chem. 233, 153. — [2]) JB. f. 1881, 279. — [3]) JB. f. 1877, 284; f. 1880, 333; f. 1881, 3. — [4]) In den citirten Originalabhandlungen von Cooke ist übrigens Sb = 120 und nicht, wie Popper citirt, 119,6 angegeben (*F*).

T. S. Humpridge[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen ü *Atomgewicht* des *Berylliums*[3]) fortgesetzt und ausführli getheilt. Er bestimmte nunmehr die *specifische Wärme* d fältig gereinigten Metalls und zwar bei verschiedenen T turen. Zur Reinigung des letzteren fällte Er es wie f aus dem Chlorid, welches selbst aus einem Carbonat wurde, das vorher mit Ammoniumdicarbonat (zur Fällu Eisens) sorgfältig bearbeitet war. Um auch das Alumini diesem Wege völlig zu entfernen, mufs man die Operatio fach wiederholen und zuletzt eine nicht völlig zur Lös Berylliums ausreichende Menge Carbonat hinzufügen, neben der Spur des verbleibenden Berylliums sich di Menge des Aluminiums befindet. Die Lösung des Carbon später zweckmäfsig durch Einleiten von Dampf zersetz Reduction des Chlorids bediente Er sich einer Art von L schwarz, die in England unter dem Namen *Gas-Schwa* black) bekannt ist und die ziemlich reinen Kohlenstoff v Das so erhaltene Metall bestand aus 99,20 Proc. Be 0,7 Proc. Berylliumoxyd und 0,1 Proc. Eisen; es war a völlig rein. Da aber diese Probe ein lockeres Metall vo welches viel Luft einschlofs, die nicht zu entfernen war, so zur Untersuchung eine andere verwendet, die 99 Pr 0,43 Proc. BeO und 0,57 Proc. Fe enthielt. Letztere ergab z das specifische Gewicht 1,89 im Mittel, wonach sich (aus kannten specifischen Gewichten von BeO und Fe) für da Metall $d\,20/20 = 1{,}85$ berechnen liefs. Dieses Beryllium suchte Er mittelst seines früheren Calorimeters auf seine spe Wärme, derart, dafs als Flüssigkeit gereinigtes *Terpentin* wendung kam. Dieses ergab nach drei verschiedenen M die specifische Wärme $k_{10} = 0{,}4112$; die Aenderung de bei steigender Temperatur wurde sodann (für Terpenti Regnault der Formel $k_t = k_0 + 0{,}00124\,t$ gemäfs in Re gebracht. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in fo

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 1. — [2]) JB. f. 1883, 35; f. 1885, 32. namentlich JB. f. 1880, 4, 290, 291 und 291 f.

Tabelle niedergelegt, bei welcher die Zahlen I. die wirklich gefundenen Gröfsen, II. die nach den angegebenen Unreinigkeiten des Berylliums berechneten vorstellen:

		I.	II.
Versuche 1 und 2	. . .	$C_{100}^{11} = 0{,}4267$	0,4286
" 3 " 4	. . .	$C_{145}^{13} = 0{,}4500$	0,4515
" 5 " 6	. . .	$C_{194}^{11} = 0{,}4676$	0,4696
" 7 " 8	. . .	$C_{240}^{15} = 0{,}4866$	0,4885
" 9 " 10	. . .	$C_{312}^{14} = 0{,}5087$	0,5105
" 11	. . . .	$C_{360}^{11} = 0{,}5178$	0,5199
" 12	. . . .	$C_{447}^{17} = 0{,}5384$	0,5403

Aus der Tabelle erhellt zur Genüge, dafs die specifische Wärme des Berylliums rasch und stetig mit wachsender Temperatur steigt. Da nun die Gesammtwärme Q_t, welche 1 g Substanz von 0 bis t^0 erwärmt, ausgedrückt werden kann durch die Gleichung: $Q_t = kt + \alpha t^2 + \beta t^3$ (worin $k =$ der specifischen Wärme ist und α wie β Constanten bedeuten), so ist die mittlere zwischen den Temperaturen t' und t gelegene specifische Wärme gleich $c_{t'}^{t} = k + \alpha\,(t + t') + \beta\,(t^2 + tt' + t'^2)$. Die numerischen Werthe der Constanten sind nun nach den oben gegebenen Daten berechnet: $k = 0{,}3756$; $\alpha = 0{,}00053$; $\beta = -\ 0{,}00000038$ und es ergiebt demzufolge eine Zusammenstellung der oben gefundenen und hiernach berechneten Werthe Folgendes:

$t':t$	$C_{t'}^{t}$ gefunden:	$C_{t'}^{t}$ berechnet:
11⁰ : 100⁰	0,4286	0,4302
13⁰ : 155⁰	0,4515	0,4505
11⁰ : 193⁰	0,4696	0,4687
15⁰ : 240⁰	0,4885	0,4875
14⁰ : 312⁰	0,5105	0,5097
11⁰ : 360⁰	0,5199	0,5215
17⁰ : 447⁰	0,5403	0,5425

Wenn die drei Constanten k, α und β bekannt sind, so ergiebt sich die wahre specifische Wärme mittelst der obigen Gleichung bei irgend einer Temperatur (k_t) dadurch, dafs $t = t'$ gesetzt wird; woraus folgt: $k_t = k + 2\alpha t + 3\beta t^2$ oder mit den eingesetzten Werthen $k_t = 0{,}3756 + 0{,}00106\,t - 0{,}00000114\,t^2$; woraus sich die Werthe für k_t berechnen: $k_0 = 0{,}3756$; $k_{100} = 0{,}4702$; $k_{200} = 0{,}5420$; $k_{300} = 0{,}5910$; $k_{400} = 0{,}6172$; $k_{500} = 0{,}6206$.

Die specifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa 400° (470°), um sodann wieder zu fallen; indefs scheint bei Temperaturen oberhalb 500° dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäfs würde das *Atomgewicht* des *Berylliums* = 9,1 anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde $A.c = 5{,}64$; also eine Zahl, wonach das frühere [1]) Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde BeO wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mufste, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Platingefäfses, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode [2]) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Platingefäfses eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für d die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel $BeCl_2$, welche die Dampfdichte $d = 2{,}76$ verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson [3]) bereitet und durch Sublimation in einem Platingefäfs gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei 450°). Für letzteres ergab die Dampfdichte $d = 6{,}336$ (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers $BeBr_2$ (welche 5,84 verlangt, während für $BeBr_3$ $d = 8{,}76$ hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums* = 9,1 sowohl nach der specifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

---

[1]) JB. f. 1869, 256. — [2]) JB. f. 1878, 30 f. — [3]) Daselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhange zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium* $2BeCO_3 . (NH_4)_2 . Be(OH)_2 . 2H_2O$, welches bereits von Debray[1]) dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, dafs man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschufs des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhange beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *Aequivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indefs gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Aequivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd Tr_2O_3, während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Aequivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des Funken*spectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler[4]).

---

[1]) JB. f. 1855, 360. — [2]) Compt. rend. 102, 395, 483 (Berichtigung). — [3]) Compt. rend. 102, 1291; 103, 452; Chem. News 55, 4. — [4]) Dieser JB. anorg. Chemie.

Die specifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa 400° (470°), um sodann wieder zu fallen; indefs scheint bei Temperaturen oberhalb 500° dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäfs würde das *Atomgewicht* des *Berylliums* = 9,1 anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde $A.c = 5{,}64$; also eine Zahl, wonach das frühere [1]) Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde BeO wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mufste, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Platingefäfses, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode [2]) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Platingefäfses eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für d die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel $BeCl_2$, welche die Dampfdichte $d = 2{,}76$ verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson [3]) bereitet und durch Sublimation in einem Platingefäfs gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei 450°). Für letzteres ergab die Dampfdichte $d = 6{,}336$ (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers $BeBr_2$ (welche 5,84 verlangt, während für $BeBr_3$ $d = 8{,}76$ hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums* = 9,1 sowohl nach der specifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

[1]) JB. f. 1869, 256. — [2]) JB. f. 1878, 30 f. — [3]) Daselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhange zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium* $2BeCO_3 . (NH_4)_2 . Be(OH)_2 . 2H_2O$, welches bereits von Debray[1]) dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, dafs man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschufs des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhange beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *Aequivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indefs gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Aequivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd Tr_2O_3, während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Aequivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des Funken*spectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler[4]).

---

[1]) JB. f. 1855, 360. — [2]) Compt. rend. **102**, 395, 483 (Berichtigung). — [3]) Compt. rend. **102**, 1291; **103**, 452; Chem. News **55**, 4. — [4]) Dieser JB. anorg. Chemie.

Die specifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa 400° (470°), um sodann wieder zu fallen; indefs scheint bei Temperaturen oberhalb 500° dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäfs würde das *Atomgewicht* des *Berylliums* = 9,1 anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde $A.c = 5,64$; also eine Zahl, wonach das frühere [1]) Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde BeO wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mufste, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Platingefäfses, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode [2]) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Platingefäfses eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für d die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel $BeCl_2$, welche die Dampfdichte $d = 2,76$ verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson [3]) bereitet und durch Sublimation in einem Platingefäfs gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei 450°). Für letzteres ergab die Dampfdichte $d = 6,336$ (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers $BeBr_2$ (welche 5,84 verlangt, während für $BeBr_3$ $d = 8,76$ hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums* = 9,1 sowohl nach der specifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

---

[1]) JB. f. 1869, 256. — [2]) JB. f. 1878, 30 f. — [3]) Daselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhange zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium* $2\,BeCO_3 . (NH_4)_2 . Be(OH)_2 . 2\,H_2O$, welches bereits von Debray[1]) dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, dafs man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschufs des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhange beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *Aequivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indefs gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Aequivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd Tr_2O_3, während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Aequivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des Funken*spectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler[4]).

---

[1]) JB. f. 1855, 360. — [2]) Compt. rend. **102**, 395, 483 (Berichtigung). — [3]) Compt. rend. **102**, 1291; **103**, 452; Chem. News 55, 4. — [4]) Dieser JB. unorg. Chemie.

Die specifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa 400° (470°), um sodann wieder zu fallen; indefs scheint bei Temperaturen oberhalb 500° dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäfs würde das *Atomgewicht* des *Berylliums* = 9,1 anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde $A.c = 5,64$; also eine Zahl, wonach das frühere [1]) Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde BeO wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mufste, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Platingefäfses, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode [2]) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Platingefäfses eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für d die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel $BeCl_2$, welche die Dampfdichte $d = 2,76$ verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson [3]) bereitet und durch Sublimation in einem Platingefäfs gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei 450°). Für letzteres ergab die Dampfdichte $d = 6,336$ (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers $BeBr_2$ (welche 5,84 verlangt, während für $BeBr_3$ $d = 8,76$ hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums* = 9,1 sowohl nach der specifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

---

[1]) JB. f. 1869, 256. — [2]) JB. f. 1878, 30 f. — [3]) Daselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhange zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium* $2\,BeCO_3 . (NH_4)_2 . Be(OH)_2 . 2\,H_2O$, welches bereits von Debray[1]) dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, dafs man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschufs des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhange beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *Aequivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indefs gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Aequivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd Tr_2O_3, während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Aequivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des Funken*spectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler[4]).

---

[1]) JB. f. 1855, 360. — [2]) Compt. rend. 102, 395, 483 (Berichtigung). — [3]) Compt. rend. 102, 1291; 103, 452; Chem. News 55, 4. — [4]) Dieser JB. anorg. Chemie.

Ersterer fand, dafs, wenn a priori augenommen wird, da stehe nach der Mendelejew'schen Anordnung zwischen und Zinn, man folgendermafsen calculiren könne. Die I zwischen Si (28,0) und Sn (118,0) ist gleich 90, diejenige de zu vergleichenden Metalle Al (27,5), Ga (69,9) und In (113,5 42,4 resp. 43,6; die Differenz der Wellenlängen (im Mi zwei Beobachtungen für eine blaue und violette Lin Si (401,0), Gr (445,3) und Sn (507,7) gleich 44,3 resp. 6 von Al (395,2), Ga (410,1) und In (430,6) gleich 14,9 re Es beträgt nun die Aenderung in der Atomgewichts Al — Ga — In 1,2 (43,6 — 42,4 = 1,2), d. i. 0,028302 × 42,4 während die Aenderung in der Differenz der Welle Si — Gr — Sn gleich 18,1 (62,4 — 44,3 = 18,1), d. i. 0, 44,3 (= 18,1)[1]), sowie diejenige der Wellenlängen Al — gleich 5,6 (20,5 — 14,9 = 5,6), d. i. 0,37584 × 14,9 (= 5,6) i also mit Hülfe dieser Daten das Atomgewicht des Gern zu erfahren, läfst sich unter der Annahme, dafs dem Wa des Atomgewichts dasjenige der Wellenlängen proportional gende Proportion aufstellen: Al—Ga—In. λ (37,584): Al— Atomgew. (28,302) = Si—Gr—Sn . λ(40,86): x, in welcher x bekannte Aenderung der Differenz (multiplicirt mit 100) z dem Atomgewicht vom Silicium und Germanium resp. Ger und Zinn vorstellt. Hiernach ergiebt sich x = 3,063 als rung der Atomgewichtsdifferenz pro 100. Da die Differ schen Si und Sn = 90, so ist demzufolge die zwischen Gr = 90/(2 + 0,03063) = 90/2,03063 = 44,32; wonach da gewicht des *Germaniums* = 72,32 wäre, weil Gr (72,32) — = 44,32 und ferner die Atomgewichtsdifferenz zwischen nium und Zinn (118,0) = 45,68 betragen würde. — Au der Berechnung mit Zugrundelegung nur eines einzigen von geringerer Brechbarkeit für Si, Gr, Sn resp. Al, ergab sich ein ganz ähnliches Resultat, nämlich Germani dem Atomgewicht 72,27.

---

[1]) Im Original steht 0,4051, welche Zahl aber nach der Be unrichtig ist (*F.*).

Cl. Zimmermann[1]) hat von Neuem[2]) eine Bestimmung des Atomgewichts von *Kobalt* sowie *Nickel* vorgenommen. Da es für diesen Zweck zunächst darauf ankam, durchaus reine Präparate darzustellen, so benutzte Er eine Methode, wonach mittelst *Quecksilberoxyd* die Chloride (oder Sulfate) der beiden Metalle vollständig vom *Eisen* (und *Aluminium*) getrennt werden können. Zu dem Zwecke wird die *kalte* Salzlösung so lange mit dem geschlämmten Quecksilberoxyd versetzt, bis die Farbe des Niederschlags einen Gehalt von (basischem) Kobaltsalz anzeigt. Dieses wird nämlich wie Nickel bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringer Menge und zwar erst nach längerem Stehen dadurch gefällt, während Eisen (und Aluminium) sogleich und vollständig sich niederschlagen. Das bei dieser Operation erhaltene Filtrat ist also völlig frei von Eisen; wobei nur zu bemerken ist, dafs das anzuwendende Quecksilberoxyd mittelst reinster, aus Natrium erhaltener Natronlauge aus sublimirtem Handels-Quecksilberchlorid (nach Zusatz von $^1/_{10}$ Quecksilberoxyd) abgeschieden werden mufs. Aus der gewonnenen Lösung des Kobaltsalzes läfst sich das verunreinigende Nickel nach der bekannten Methode durch Bromwasser und Cyankalium fällen, sowie aus dem völlig nickelfreien Filtrat das Kobalt, nachdem das Cyan durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure entfernt war, wiederum durch Quecksilberoxyd niederschlagen. Hierfür ist indefs nunmehr so zu verfahren, dafs man zu der bei der letzteren Operation verbleibenden, in Wasser gelösten Masse in reichlicher Menge Chlornatrium bringt, sodann das geschlämmte Oxyd im Ueberschufs hinzufügt und kocht. Es entsteht dadurch aus dem anfänglich gebildeten Kobaltoxydul Kobaltoxydhydrat, welches nach dem Auswaschen durch Erhitzen über dem Gebläse in *Kobaltoxydoxydul*, Co_3O_4, zu verwandeln ist (in Form dieses Oxyduls läfst sich *Kobalt* auch quantitativ bestimmen). Uebrigens kann man auch das Kobalticyankalium des nickelfreien Filtrats als

[1]) Ann. Chem. 232, 324. — [2]) Vgl. unter den älteren Bestimmungen namentlich die von Schneider, JB. f. 1857, 225 f.; Marignac, daselbst; Dumas, JB. f. 1859, 1 f.; Russel, JB. f. 1863, 265; f. 1869, 271; Winkler, JB. f. 1867, 289.

Kobalticyankupfer fällen, dieses durch Glühen zersetzen, aus der erhaltenen Masse, nach dem Auflösen in Salzsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheiden und endlich das Kobalt in obiger Weise mit Quecksilberoxyd niederschlagen. Natürlich läfst sich ferner aus der gemischten Kobalt-Nickel-Lösung mittelst Kaliumnitrit (oder besser einer gemischten Auflösung von Chlorkalium und reinem Natriumnitrit) das Kobalt zur Abscheidung bringen; das Kobaltikaliumnitrit wird danach völlig mit Kaliumacetat ausgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt und nach Hinzufügung von oxalsaurem Ammon [1]) die Lösung elektrolysirt. Das Metall ist endlich in Salzsäure zu lösen und mit Quecksilberoxyd nach Obigem rein abzuscheiden. — Zur *Atomgewichtsbestimmung* bediente Zimmermann sich im Wesentlichen der Methode von Russel [2]), d. h. Glühen des Oxyduls im Wasserstoffstrome. Zu dem Ende wurde zunächst das Kobaltoxydoxydul innerhalb eines mit einem Siebchen versehenen Platintiegels in einem Strome von Stickstoff oder Kohlensäure geglüht, wodurch *Kobaltoxydul* entstand, und dieses nunmehr in einem raschen Strome von Wasserstoff zu Metall reducirt [3]). Aus diesen [10] Versuchen resultirte Co = 58,742 (O = 15,96). Ueber das Kobaltoxydul machte Er noch folgende, mit den Angaben der Lehrbücher zum Theil nicht übereinstimmende Angaben. Das geglühte Oxydul besitzt eine hellbraune Farbe, verändert sich selbst bei monatelangem Liegen an kalter (trockener?) Luft nicht, geht jedoch durch Erhitzen auf dem Platinblech leicht in ein schwarzes höheres Oxyd über; es ist nicht magnetisch; in verdünnten Säuren, auch Essig-, Wein- und Oxalsäure, löst es sich leicht; Ammoniak verändert es auch in der Wärme nicht, dagegen bewirkt 13 procentige Chlorammoniumlösung beim Erwärmen unter Entbindung von Ammoniak eine tiefblau gefärbte, beim Erkalten roth werdende Auflösung; annalog verhält sich Rhodanammonium; endlich lösen auch concentrirte Kali- sowie Natronlauge das Kobaltoxydul in der Wärme mit tiefblauer Farbe, welche Lösung

---

[1]) Siehe Classen, JB. f. 1881, 1151 f. — [2]) JB. f. 1863, 265. — [3]) Für die einzelnen Operationen vgl. auch Zimmermann: Uran; diesen JB.: anorganische Chemie.

jedoch nach längerem Stehen unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat oder beim Verdünnen unter Abscheidung von Kobaltoxydulhydrat sich zersetzt. — Zur Reindarstellung von *Nickeloxydul* löst man käufliches Nickeloxyd in concentrirter Salzsäure, dampft ein, nimmt mit Wasser auf, trennt von der zurückbleibenden Kieselsäure durch Filtration, behandelt zur Entfernung von Kupfer mit Schwefelwasserstoff, löst den Rückstand von dem verdampften Filtrat in Wasser, filtrirt von Neuem (um etwas Schwefel zu entfernen) und versetzt so lange mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dieser wird in Essigsäure gelöst, das Ganze mit Kaliumnitrit längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt zur Abscheidung des Kobalts, das nunmehr erhaltene Filtrat mit Bromwasser im Ueberschufs einen Tag lang an einen warmen Ort gestellt, wodurch etwas Manganhyperoxydhydrat ausfiel, die klare Lösung verdampft, der Rückstand von Neuem gelöst und endlich derart mit geschlämmtem Quecksilberoxyd behandelt, dafs letzteres zunächst der kalten Lösung (siehe oben) bis zur grünlichen Färbung des Niederschlages (also der vollständigen Abscheidung des Eisens) hinzugesetzt wird. Aus dem letzten Filtrate mufs dann das Nickeloxydulhydrat unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze mittelst des Quecksilberoxyds nach Obigem gefällt resp. durch die (unter Umständen zehnmal) wiederholte Operation gereinigt werden. Man wäscht es danach aus und glüht es stark an der Luft zur Entfernung des Quecksilbers. Auch elektrolytisch als Metall, nach Classen[1]), kann es zunächst aus der kieselsäure-, kupfer- und kobaltfreien Lösung unter reichlichem Zusatz von Ammoniumoxalat gewonnen, sodann in Lösung gebracht und nun mit Quecksilberoxyd + Chlornatrium als Oxydul gefällt werden. Das an der Luft geglühte Nickeloxydul, dem Spuren von Nickelhydroxyd anhaften, läfst sich in einem Strome von Kohlensäure oder Stickstoff bis zur Gewichtsconstanz völlig oxydfrei, also von der Formel NiO, erhalten. Dieses wurde in der gleichen Weise wie das Kobaltoxydul im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt

[1]) JB. f. 1881, 1151 f.

und derart das *Atomgewicht* des Nickels im Mittel aus
suchen zu Ni = 58,557 gefunden (O = 15,96). Das
oxydul besitzt zum Unterschiede von den Angaben d
bücher eine schöne hellgrüne Farbe; es färbt sich beim
auf dem Platinbleche tiefgelb, giebt aber beim Erka
ursprüngliche Farbe zurück. Es ist nicht magnetisch; in
säuren, namentlich Salzsäure, ist es beim Erwärmen lös
sich jedoch (zum Unterschiede von Kobaltoxydul) weder
säure noch Chlorammonium oder Rhodanammonium; a
centrirte Natronlauge ist darauf ohne Einwirkung, dageg
neutrales Kaliumsulfat damit eine tiefbraune, beim Erkalt
Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst.

J. Waddell[1]) veröffentlichte Untersuchungen über d
gewicht des *Wolframs*. Um das reine Metall darzustel
rirte Er mit *Scheelit* (wesentlich wolframsaures Calciu
etwas Eisen und Molybdän neben Kieselsäure enthi
Mineral wurde mit Königswasser behandelt, das Gelös
gossen und das Ungelöste (Gemenge von Wolframsäure
und Molybdänsäure) mit saurem schwefelsaurem Kalium
Theile) geschmolzen, welches *Wolframsäure* + *Molybdän*
Kaliumsalze löst, während die Kieselsäure ungelöst
die übrigens noch mit verdünntem Ammoniumcarbona
waschen ist. Um die letzten Spuren von Wolfram zu e
mufs die Kieselsäure noch einmal mit saurem Kaliums
schmolzen und in obiger Weise ausgezogen werden. Z
nung der Wolframsäure (und Molybdänsäure) vom Kal
verwendete Er die Methode der Fällung der ersteren
mittelst Mercuronitrat, die sich indefs wegen Schwierig
den Operationen des Fällens und Filtrirens etwas um
erwies. Zunächst fällt zwar wolframsaures Quecksil
nieder, später wirkt aber auch das Kaliumdisulfat auf da
silbernitrat, wodurch von Neuem ein Niederschlag ents
mufs also vorsichtig gefällt, sowie später das wolf
Quecksilber mit quecksilbernitrat haltigem Wasser g

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 280. — [2]) JB. f. 1874, 1271.

werden. Die sodann aus dem Mercurosalze durch Königswasser gefällte freie Wolframsäure ist später mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu waschen; um sie von Molybdän zu trennen, fällt man die Lösung ihres Natriumsalzes (durch Schmelzen mit Natriumcarbonat gewonnen), nach dem Hinzufügen von Weinsäure und sodann nach Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von Schwefelmolybdän ab, verdampft das Filtrat, erhitzt den Rückstand bis zur Schwärzung und oxydirt ihn nunmehr mit Salpeter, bis die kohlige Masse verschwunden ist. Aus der Schmelze läfst sich nunmehr die Wolframsäure ausfällen; es ist indefs nicht einmal nöthig, die Weinsäure in angegebener Weise mit Salpeter zu entfernen, wenn man zur ursprünglichen, durch Schwefelwasserstoff zu fällenden und mit ersterer (150 g, in Lösung) in nicht übermäfsiger Menge versetzten, aus 300 g wolframsaurem Salze bereiteten Lösung nur sehr wenig Salzsäure giebt. Ist dann das Molybdän als Sulfid gefällt, so wird das Filtrat, nachdem es durch einen mehrstündigen Luftstrom die blaue Farbe (herrührend von etwas reducirter Wolframsäure) verloren hat, in folgender Art fractionirt gefällt. Zu der in einer Porcellanschale befindlichen, kochenden Lösung giebt man 20 bis 30 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1;135 spec. Gewicht und kocht, bis ein beträchtliches Präcipitat erscheint, giefst nunmehr Alles in ein 2 Liter-Becherglas, füllt mit heifsem Wasser auf, läfst absetzen, decantirt und wäscht zweimal mittelst Decantiren aus. Die gesammten Flüssigkeiten werden sodann auf das ursprüngliche Volum eingedampft, von Neuem in angegebener Weise mit Salzsäure gefällt und derart im Ganzen elf Präcipitate gewonnen, von denen das erstere dunkelgrün, das zweite bis siebente hellgelb und die übrigen schmutziggrün aussehen. Von diesen Niederschlägen wurden Nr. 3, 10 und 7 für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung von Wolfram gereinigt, derart, dafs Er dieselben durch Decantation mehrmals auswusch, sodann auf dem Filter mit 3 procentiger Salzsäure überspülte, nunmehr in Ammoniak auflöste und derart mit Chlorwasserstoffsäure fällte, dafs in einen Ueberschufs derselben die kochende Lösung eingetragen wurde. Hiernach wäscht man das Präcipitat wieder anfangs

durch Decantiren, sodann auf dem Filter so lange aus, bis ein ablaufender Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst, trocknet es danach und erhitzt es endlich im pulverförmigen Zustande einige Stunden auf Rothgluth in einem Luftstrome, um die letzten Spuren Ammoniak und Chlorammonium zu entfernen, sowie vollkommene Oxydation zu erwirken. Auf diese Weise erhalten, erscheint die *Wolframsäure* als völlig homogene, schön hell canariengelbe Substanz. Zur *Atomgewichtsbestimmung* des Wolframs erhitzte Er diese Wolframsäure innerhalb eines Porcellanrohres auf einem Schiffchen in einem Strome von sorgfältig (durch Bleinitrat, Silbernitrat, kaustischem Kali und concentrirter Schwefelsäure, welche Substanzen resp. deren Lösungen sich in mit Bimsstein gefüllten U-Röhren befanden) gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff. Hierdurch fand Er Wo = 184,04 (H = 1) im Mittel. Uebrigens ist zu bemerken, dafs das Erhitzen vorsichtig zu geschehen hat, da anderenfalls eine Verflüchtigung der Wolframsäure zu befürchten ist. — Statt des Scheelits kann man auch käuflichen *Tungstein* auf *Wolframsäure* verarbeiten, welches derart geschieht, dafs man ihn innerhalb einer Porcellanröhre in einem Fletscher'schen [1]) Ofen erhitzt, indem zugleich ein Luftstrom die Röhre durchzieht. Auf die Weise entwickelten sich Dämpfe von schwefliger Säure, in welchen etwas Molybdänsäure nachgewiesen werden konnte, während im Uebrigen das Mineral zu einer anfangs grünlichen, dann, im Verlaufe von etwa 30 Stunden, gelben Pulver oxydirt wurde. Die grünliche Masse erwies sich indefs als völlig geeignet zur Gewinnung der Wolframsäure, und zwar liefs sich dies durch Schmelzen mit dem halben Gewichte Natriumcarbonat erreichen. Nach der Operation digerirt man mit Wasser, verdampft das Filtrat in einer Silberschale unter Hinzufügung von Ammoniumcarbonat, filtrirt den entstehenden Niederschlag (Calciumcarbonat) ab, verdampft von Neuem, und endlich, wenn kein Niederschlag mehr in der abgegossenen Flüssigkeit erscheint, zur Trockne. Aus dem nunmehr gewonnenen Gemisch von wolframsaurem und kohlen-

---

[1]) JB. f. 1880, 1360.

saurem Salze läfst sich dann die Wolframsäure leicht ausfällen.

Zufolge eines kurzen Berichtes über eine Arbeit von J. R. Rydberg[1]), betreffend die Beziehungen von *Sättigungscapacität* und *Atomgewicht* der *Elemente* ist zu erwähnen, dafs sich z. B. die *Anzahl* ihrer Oxyde (nicht nur deren Zusammensetzung) mit dem Atomgewichte periodisch verändert. Die Minima in einer derartigen Zusammenstellung nahmen die Elemente Be, B, Al, Si, Sc, Zn, Ga, Y, Zr, Cd, In, La, Yb, Th ein, welche sämmtlich nur ein Oxyd bilden und die der zweiten, dritten und vierten Gruppe angehören. Die Maxima werden repräsentirt durch N, Cl, V, Cr, Mn, Br, Mo, Ru, Ir, Os; diese befinden sich in der Mitte zwischen zwei Minima in der siebenten Gruppe oder in deren Nähe.

L. Dulk[2]) lieferte eine Fortsetzung Seiner[3]) Betrachtungen über *Gravitation* und *Atomgewicht*. Ausgehend von der Annahme, das Atom lasse sich in der Ebene als ein Kreis darstellen, derart, dafs das Atomgewicht dem Kreisinhalt umgekehrt proportional sei und dafs die Fernwirkung dieses Kreises proportional dem Atomgewicht, sowie umgekehrt proportional sei dem Quadrate der Entfernung vom Kreismittelpunkt — gelangte Er dazu, das Atomgewicht des *Wasserstoffs* durch folgende Relation zu repräsentiren. H = 1 wird dargestellt als Inhalt eines Kreises, dessen Radius $r = 1$ ist. Man hat mithin die Gleichung $1/r^2 = 1 = H$. Sind in diesem Kreise zwei kleinere mit dem Radius $r = 1/2$ eingeschrieben, so erhält man den Werth $2 . 1/r^2 - 1 = 7 = Li$, also des Atomgewichts des *Lithiums*. Um für eine gröfsere Reihe in der Richtung des Durchmessers eingeschriebener Kreise die Rechnung auszuführen, resp. den Inhalt der zwei äufsersten derselben zu berechnen, hat man einen Factor ϱ einzuführen, welcher die Weglänge repräsentirt, die nach Abzug der Radien der beiden äufsersten Kreise verbleibt. Sei also der Radius eines von drei eingeschriebenen Kreisen gleich $1/3$, so wird $\varrho = 2 . 3/3 - 2/3 = 4/3$;

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 383 — [2]) Ber. 1886, 932 bis 942. — [3]) JB. f. 1885, 27, wo statt J. Dulk zu lesen ist: L. Dulk.

die entsprechende Gleichung für das Atomgewicht wird
$2 . 1/r^2 + 1/r^2 . 1/\varrho^2$ = Atomgewicht. Auf die Weise fan
dafs für *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* die I
nung der Atomgewichte Werthe ergab, die mit den gefu
annähernd übereinstimmten. In ähnlicher, wenn auch
ganz analoger Weise wurden die Atomgewichte einiger S
metalle berechnet; näher auf den Inhalt dieser reichlich
thetischen Entwickelungen einzugehen, ist aber hier nicht d

Die Arbeit von F. M. Raoult[1]) über die Bestimmu
Molekulargewichts aus der molekularen Temperaturernied
welche die Auflösung des betreffenden Körpers in Wasser
zeigt, ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen. N
tragen ist, dafs die Constanten, welche für die Bestimmu
Basicität einer *Säure* oder der *Valenz* eines *Metalls* dienen
wie vermuthet wurde, willkührlich gewählt sind, sonde
gleichfalls aus der molekularen Temperaturerniedrigung
Lösung berechnen. Z. B. ist der Coefficient derselben für K
carbonat $A = C/P = 0{,}292$ und mithin für sein Aequivale
$E = 0{,}292 \times 69$, woraus folgt $A = 20{,}1$; also der früher geg
Constante (20) fast gleich. Ganz analog wurden auch die
(35 resp. 15) für ein- resp. drei- und vierbasische Säuren
ein- resp. drei- und vierwerthige Metalle berechnet. Ausn
von dieser Regel fanden sich mehrere; z. B. für *Cadmiu*
Chlorcadmium bestimmt), sowie *Quecksilber* (aus Queck
chlorür), von denen das erstere $E = 16{,}7$ und das l
$E = 14{,}1$ ergab; Zahlen, welche von der geforderten Za
ziemlich weit abweichen.

E. Paternò und R. Nasini[3]) untersuchten die von Ra
gegebene Regel zur Bestimmung des *Molekulargewichts* f
Anwendung auf einige polymere und solche Verbindungen,
Molekulargewicht auf anderem Wege nicht wohl zu best
ist, resp. unsicher erscheint. Aufserdem wurden Subs
nach dieser Methode verglichen, deren Dampfdichte bereit

---

[1]) JB. f. 1885, 41. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 8, 317. — [3]) Gazz
ital. 16, 262; Ber. 1886, 2527. — [4]) JB. f. 1885, 41; siehe auch
JB., oben.

gestellt ist (Kyanmethin). Folgendes sind die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse:

Verbindung	Lösungsmittel	Mittlere molekulare Temperaturerniedrigung *C/P*	Anzahl der Versuche
Aldehyd, C_2H_4O	Wasser	18,73	4
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$	„	19,60	2
Acetonitril, CH_3CN	„	17,88	3
Kyanmethin	„	5,67 bis 9,67	9
„	Essigsäure	23,68	1
Cyanamid, CN_2H_2	Wasser	16,28	1
Dicyandiamid, $(CN_2H_2)_2$	„	15,54	1
Lapachosäure, $C_{15}H_{14}O_3$	Benzol	46,27	1
Lapachon, $C_{15}H_{14}O_3$	„	43,10	1
Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$	Essigsäure	43,18	2
Pikrotoxydhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$	„	42,98	2
Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$	Benzol	47,36	1

Im Allgemeinen zeigt die Tabelle Uebereinstimmung mit den auf diesem und auf anderem Wege gefundenen Molekulargröſsen. Jedoch müſste noch Raoult's Regel dem Kyanmethin [1]) nicht die übliche, sondern die Formel $(CH_3CN)_6$, $(CH_3CN)_7$ oder $(CH_3CN)_8$ zukommen und ebenso stände die angegebene Formel des *Pikrotoxins* mit der analytisch festgestellten [2]) durchaus im Widerspruch.

A. E. Nordenskiöld [3]) fand, daſs ein neues *Gadolinit*-Mineral [4]), welches *Kainosit* genannt wird und aus *Hitterö* in Norwegen stammt, sowie wesentlich ein Silicat (mit etwas Carbonat gemengt) der gemischten Oxyde von *Yttrium*, *Erbium* und *Ytterbium* vorstellt, einen gleichen Gehalt an diesen Oxyden (der Summe nach, welche Er *Gadoliniumoxyd* nennt) enthält, als wie

[1]) JB. f. 1868, 633; f. 1883, 490. — [2]) JB. f. 1884, 1399. — [3]) Compt. rend. 103, 795; Chem. News 54, 241. — [4]) Ueber Gadolinit siehe JB. f. 1871, 1146; f. 1878, 260 f.

die übrigen bekannten, verschiedene Säuren enthaltende linit-Mineralien [*Azzhenit*, von Engström 1877 gefunden, ein gemischtes Silicat und Tantalat ist, Xenotim [1]), Ferg Eudialyt [3]), Cleveït [4]) und *Fluocerit*, letzteres von Norde entdeckt]. Um das *Molekulargewicht* des Oxydgemisches liniumoxyd) zu bestimmen, resp. letzteres zunächst rei scheiden, löst man das Mineral in Salzsäure oder Schwe entfernt Kieselsäure, Tantalsäure, Niobsäure u. s. w. auf b Weise, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Chlo stoffsäure und schlägt die Oxyde des Cers, Yttriums u. Ammoniumoxalat [5]) nieder. Das Präcipitat wird in Schwefels Rothgluth nach dem Auflösen erhitzt und sodann Yttrium, und Ytterbium von den Oxyden des Cers, Lanthans, Didym durch Fällung der letzteren mittelst einer gesättigten von Kaliumsulfat getrennt. Aus dem Filtrat scheidet m sogenannte Gadoliniumoxyd zunächst zweimal durch Am sodann mit Ammoniumoxalat ab, welchen letzteren Nied man durch Glühen von der Oxalsäure trennt. Endlich w eigentlichen Bestimmung des Molekulargewichts, eine be Menge „Gadoliniumoxyd" mit Schwefelsäurehydrat ins Sul wandelt und der Ueberschufs des letzteren durch Erhit Dunkelrothgluth entfernt. Auf die Art wurde für das der drei Oxyde das Molekulargewicht im Mittel = 2 funden; ein eigenthümliches Factum, welches besagt, d Körper: *Yttrium-*, *Erbium-* und *Ytterbiumoxyd* nicht nu Natur stets vergesellschaftet, sondern in den gleichen nissen vergesellschaftet vorkommen.

V. Meyer [6]) gab in einer kurzen Notiz eine Mod Seines [7]) Verfahrens der Bestimmung der *Dampfdichte* Luftverdrängung, darin bestehend, dafs Er statt in den gl Mantel für hochsiedende Flüssigkeiten die Heizmasse (Naphtalin) in einen Tiegel brachte, auf dessen Rand,

---

[1]) JB. f. 1875, 1233. — [2]) JB. f. 1869, 1230; f. 1870, 1313; f. 18 1165. — [3]) JB. f. 1870, 1286. — [4]) JB. f. 1878, 1216; f. 1884, 1938. Auer v. Welsbach, JB. f. 1883, 357 ff. und JB. f. 1884, 392 ff. — 1886, 1861. — [7]) JB. f. 1878, 30 f.

Quecksilber abgesperrt, ein weiteres Glasrohr aufgestellt werden kann, welches nunmehr als Mantel (ohne Kugel) dient.

W. Alexejew (Alexeew[1]) hält gegenüber den Ansichten von Menschutkin und Konowalow[2]), welche eine *katalytische* Wirkung des *Glases* auf die zur *Dampfdichte*bestimmung in einem Rohr erhitzte Masse supponirten, daran fest, daſs, wie Er schon früher[3]) behauptete, eine solche Wirkung im Wesentlichen keine katalytische, sondern eine chemische sei, hervorgerufen durch die Einwirkung der betreffenden, zur Verdampfung kommenden Alkylhalogene (*Propylbromid* und *Amylchlorid*) auf den Alkaligehalt des Glases. Er hält es für möglich, daſs, wenn nach dem Versuch die durch Erkalten des Rohres aus dem Dampf zurückgebildete Flüssigkeit wieder längere Zeit im Glase steht, der umgekehrte Proceſs vor sich gehe, d. h. das zersetzte Alkylhalogen bei der nunmehr niedrigeren Temperatur aus dem abgespaltenen Halogenwasserstoff wieder von Neuem entstehe.

L. F. Nilson und O. Pettersson[4]) haben zur Bestimmung der *Dampfdichte* flüchtiger Körper einen *Apparat* construirt, der auf der Meyer'schen Methode durch Luftverdrängung beruht, jedoch zugleich ermöglicht, während der Operation eine constante Temperaturbestimmung vorzunehmen. Dies geschieht mit Hülfe eines Manometers, in welchem durch Ausdehnung des Gases unter constantem Druck die Temperatur mittelst der Formel $V_0 \frac{1+\gamma x}{1+\alpha x} + W_0 = V_0$ berechnet wird ($x =$ der Temperatur, $V_0 =$ dem Volumen der Luft im Gefäſs bei 0°, $\gamma =$ dem Ausdehnungscoefficienten desselben, $\alpha =$ demjenigen der Luft bei constantem Druck, $x =$ der gesuchten Temperatur und $W_0 =$ dem Volum der Luft im Meſsrohr M bei 0°). Will man die Temperatur im letzteren nicht bei 0° halten, so muſs natürlich W mit dem entsprechenden Coefficienten multiplicirt werden, wonach die Gleichung zu $V_0 \frac{1+\gamma x}{1+\alpha x} + W \frac{1}{1+\alpha t_0} = V_0$ wird. Aus

[1]) Ber. 1886, 812. — [2]) JB. f. 1885, 45. — [3]) Daselbst und JB. f. 1884, 58. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 1; Ann. chim. phys. [6] 9, 554; vgl. JB. f. 1884, 61 f. — [5]) JB. f. 1878 30 f.; f. 1879, 48; siehe auch JB. f. 1884, 58 f.

dieser erhält man durch einige Transformationen
$\frac{W}{V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) - W\alpha}$; wird aufserdem die Tem
im Mefsrohr genau auf 15,5° erhalten, was sich leicht au
läfst, so wird die Quantität $V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) = Const$
woraus sich ergiebt: $x = \frac{W}{k - W\alpha}$. Ueber die Beschr
des Versuchsapparates und Ausführung der Versuche se
im Original nachzulesen, ebenso über den *Apparat* zu
stellung von reinem *Chlorberyllium*, welches aus dem
innerhalb eines Stromes von Chlorwasserstoff bereitet wird
Entwickelung des letzteren diente nach Davy's Vorga
Stück sublimirten Salmiaks, auf welches concentrirte Sc
säure in einen besonderen Gasentwickelungs*apparat* g
wurde, der einen constanten Gasstrom zu entbinden e
Das Beryllium kann in einem Platinröhrchen, in welchem es
wurde (ohne Erhitzen gelingt die Bildung des Chlorids
der Einwirkung der Säuredämpfe ausgesetzt und kann in
desselben später auch die Sublimation des fertigen Chlori
genommen werden, zu welchem letzteren Zwecke das
Röhrchen eine Scheidewand, aus einem Platinnetz gebildet,
In dieser bleiben beim Sublimiren die Verunreinigungen (
lich Beryllerde) zurück. Bei Anwendung des oben erw
Apparats fand sich die *Dampfdichte* des Chlorberylliums zw
1080 und 1502° (im Mittel aus vier Versuchen) zu 2,770 (Luf
während nach früheren Versuchen bei niederer Temperatur
welche eine langsame Vergasung zur Folge hatte, die Ga
= 6,7 gefunden wurde; eine vollkommene Vergasung finde
erst von 680° an statt und zeigen die zwischen 1080 und
vorgenommenen Bestimmungen fast gleiche Zahlen.

J. Mensching und V. Meyer[1]) haben interessante
nachgewiesen, dafs genau wie für Cadmium und Quecksilbe
für *Zink* die Thatsache besteht, dafs (nach der *Dampfdicht*
Molekül gleich dem Atom ist. Da natürlich bei der Bestin

---

[1]) Ber. 1886, 3295.

der Dampfdichte es unumgänglich nöthig war, jede Spur von Sauerstoff auszuschliefsen, so wurde die Füllung des hierzu dienenden, von V. und C. Meyer[1]) beschriebenen Apparats mit reinem Stickstoff in der Kälte vorgenommen, der Apparat noch kalt nach dem luftdickten Verschlufs in den kalten Ofen gesetzt und nun erst angewärmt. Sie fanden auf die Weise eine Dichte von 2,36 bis 2,41, welches mit der geforderten Zahl Zn = 2,25 genügend übereinstimmt.

W. Ramsay und S. Young[2]) haben die *Dampfdichte* von *Chloraläthylat* des Ausführlichen untersucht und zwar bei den Temperaturen 50 bis 131° (im Dampf von Alkohol resp. von Chlorbenzol unter verschiedenen Drucken). Sie fanden, dafs selbst bei der Temperatur von 131,8° die Dichte niemals einer völligen Dissociation entsprach, sondern statt der Zahl 48,28 (= $^1/_2$ der berechneten Dichte = 96,56) höchstens 49,64 bis 49,09 (letztere Zahl im Alkoholdampf unter Atmosphärendruck) für d erhalten wurde. Im Allgemeinen schwankte d um die Gröfse 52 bis 54, woraus erhellt, dafs in keinem Falle weniger als 75 Proc. der Moleküle zersetzt wurden.

In einem Aufsatze, betitelt: das *Volumgesetz* in der Chemie, discutirt T. St. Hunt[3]) des Eingehenden die heute übliche Ableitung des *Molekulargewichts* von der Dampfdichte und meint, dafs wir der Vorstellung von Atom und Molekül, abgeleitet von physikalisch-philosophischen Betrachtungen, entrathen könnten. Wenn wirklich das specifische Gewicht im Dampfzustande uns das einfache Molekulargewicht anzeigt, so mufs dasjenige im flüssigen resp. festen Zustande ($H = 1$) uns auch das wahre Molekulargewicht der vereinigten Moleküle anzeigen, resp. anzeigen, wie viel Dampfmoleküle sich zu einem Flüssigkeitsmolekül verdichtet haben; demzufolge H_2O (flüssig) nicht 18 (bei 100°)[4]), sondern 1628.18 = 29304. Für nicht flüchtige Substanzen mufs dann das einfachste aus der Analyse abzuleitende Molekulargewicht gelten; z. B. für Kieselsäure $SiO_2/4 = 15$, für Thonerde $Al_2O_3/6 = 17$ u. s. w.

---

[1]) JB. f. 1879, 48. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 685. — [3]) Chem. News 54, 206. — [4]) 1628 Vol. Dampf condensiren sich zu 1 Vol. Wasser.

Ueberhaupt ist Er der Ansicht, dafs *Schmelzen* und *Flüchtigkeit* nicht physikalische, sondern chemische Eigenschaften der Körper seien, beruhend auf der Dissociation des Krystall- resp. Flüssigkeitsmoleküls.

S. v. Wroblewsky [1]) hat eine gröfsere Abhandlung geschrieben: über den Zusammenhang zwischen dem *gasförmigen* und *flüssigen* Zustande der Materie durch die *Isopyknen*, welche ausführlich zu besprechen nicht Gegenstand der Berichterstattung für den JB. sein kann. Mit Isopykne bezeichnet Er diejenigen Curven zwischen der Temperatur und dem Druck, die sich das Gleichgewicht halten sollen, damit bei Aenderung des Druckes auch eine solche der Temperatur derart eintrete, dafs der Körper die gleiche *Dichte* behalte. Man kann also die Isopykne auch die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen. Zunächst wurde nur die *Kohlensäure* den entsprechenden Versuchen unterzogen und zwar mit Hülfe einer von Sarrau [2]) gegebenen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v-\beta)^2},$$

in welcher p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und v das Volumen bedeutet, für welches letztere als Einheit das Volum der Kohlensäure bei 0° und 1 atm. Druck gilt. Die übrigen Gröfsen sind Constanten und zwar ist nach Sarrau $R = \frac{1}{273}$, $K = 0{,}016551$, $2 = 1{,}00258$, $\alpha = 0{,}001150$ und $\beta = 0{,}000703$. Zur Berechnung einer Isopykne für eine bestimmte, auf Wasser von 4° bezogene Dichte d kann diese Gleichung folgendermafsen benutzt werden. Ist m die Masse der zum Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf Wasser von 4° bezogenes specifisches Gewicht, so ist $m = v.s$. Da nun nach obiger Definition v für Kohlensäure $= 1$ ist, so ist $m = 0{,}001977$ und infolge dessen $v = \frac{0{,}001977}{d}$. Die derart sich ergebenen Ausdrücke für v braucht man nur in die obige Gleichung einzusetzen und für die verschiedenen Werthe von T entsprechende

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 383 bis 404. — [2]) Compt. rend. 101, 941 (1885, in den JB. nicht übergegangen).

von p zu berechnen, um die Isopykne für die Dichte d oder kurz die Isopykne d zu gewinnen. Als ein Hauptresultat ist aus den Untersuchungen hervorzuheben, dafs hiernach der Begriff der *kritischen Temperatur* als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases, selbst bei den stärksten Drucken, unmöglich ist, unbegründet erscheint. Auch ist die kritische nicht diejenige Temparatur, bei welcher die Flüssigkeit und deren gesättigter Dampf die gleiche Dichte zeigen [1]); der Unterschied der Dichten zwischen Flüssigkeit und Dampf ist allerdings bei dieser Temperatur sehr gering, aber nicht gleich Null. Wroblewski neigt sich vielmehr der Annahme zu, dafs es eine präcise Definition des kritischen Punktes nicht gäbe, weil zumal der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und umgekehrt ein durchaus continuirlicher sei. Durch das Experiment bestimmt, mufs er diejenige sein, bei welcher die Flüssigkeit optisch von ihrem Gase nicht mehr zu unterscheiden ist. Die kritische Temperatur entspricht infolge dessen dem *kritischen Druck*, bei welchem gleichfalls Flüssigkeit und Gas nicht von einander unterschieden werden können.

A. Perot [2]) hat, um das *specifische Volum* eines gesättigten *Dampfes* zu messen, einen *Apparat* construirt, bestehend aus einem Heizbade aus Bronce von 12 cm innerem Durchmesser, in welchem sich eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vollgefüllte Blase neben einem für Dampfdichtebestimmungen gebräuchlichen Ballon befindet, dessen Hals zu einer Spitze ausgezogen ist. Auf dieser liegt ein Platindraht zweimal aufgewickelt, mit Hülfe dessen man nach Belieben einen Strom hindurch führen kann mittelst Drähten, von denen der eine (isolirt durch ein Glasrohr) das Heizbad durchbricht. Nunmehr macht man im Apparat ein Vacuum, schmilzt das dazu dienende, soeben erwähnte Rohr zu und erhitzt das Ganze im Oelbade auf die gewünschte Temperatur, wonach die Blase zerbricht und der Dampfdichteballon sich mit dem Dampfe der Substanz füllt. Um endlich den Ballon luftdicht zu verschliefsen resp. auf die Wage bringen

[1]) Vgl. Jamin, JB. f. 1883, 73. — [2]) Compt. rend. 102, 1369.

zu können, erhitzt man den seine Spitze umgebenden Platindraht mittelst des Stromes zum Glühen, wodurch die letztere zuschmilzt. Mit Hülfe einer derartigen genauen Bestimmung eines Dampfvolums läfst sich auch nach folgender von Carnot gegebenen Gleichung das *mechanische Wärmeäquivalent* (E) bestimmen:

$$\lambda = \frac{1}{E}\, T(u' - u)\, \frac{dp}{dT}.$$

In dieser bedeutet λ die latente Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, u' das specifische Volum des Dampfes, u dasjenige der entsprechenden Flüssigkeit und p den in Kilogrammen per Quadratmeter ausgedrückten Druck.

R. Schulze[1]) brachte eine Abänderung an dem von E. Wiedemann[2]) construirten *Pyknometer* an, bestehend in einer oben angeschmolzenen offenen Röhre, durch welche die während des Einfüllens von Wasser entstehenden Luftblasen mit Leichtigkeit entweichen können. Um diese Röhre (welche später zur Luftpumpe führt) sowohl wie um das Einfüllrohr werden Gummibänder gezogen, welche sie während der Operation luftdicht mit dem Pyknometer verbinden. Später beim Wägen werden die Röhren mit aufgeschliffenen Kappen versehen.

A. Handl[3]) beschrieb ein verbessertes *pneumatisches Densimeter*.

Aus einer gröfseren Untersuchung von R. Hennig[4]) über die *Volumänderungen* von *Messing*, *Zink*, *Kupfer* und *Eisen*, deren einzelne Daten hier nicht wiedergegeben werden können, seien folgende Resultate hervorgehoben: Gegossene Messingkörper zeigen eine beträchtliche Abnahme der *Dichte* nach innen. Der Betrag der Aenderung erreicht in den meisten Fällen etwa 4 Proc., in einem Falle sogar mehr als 6 Proc. der mittleren Dichte. Im starken Messingdraht oder Messingblech bleiben dagegen die Dichteschwankungen unter dem Betrage von 1 Proc. Zinkgufs erwies sich im hohen Grade homogen und kaum minder auch Kupfer, dessen Gufsstücke sowie das Metall in Form von Draht und Blech 1,5 bis höchstens 3 Prom. Schwankungen zeigte. *Gufs-*

---

[1]) Ann. Phys. [2] **28**, 144. — [2]) JB. f. 1882, 34 f. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 317. — [4]) Ann. Phys. [3] **27**, 321 bis 376.

eisen ergab Dichteschwankungen bis nahe an 1 Proc. und zwar eine Abnahme der Dichte in der Richtung von unten nach oben. Ein *Stahl* dagegen, welcher eine starke mechanische Bearbeitung erfahren hatte, war sehr homogen.

L. Cailletet und Mathias[1]) haben die *Dichten* einiger verflüssigter *Gase* sowie ihrer gesättigten *Dämpfe* bestimmt. Sie bedienten Sich zur Bestimmung der Dampfdichte einer genügend dicken, genau calibrirten Glasröhre, welche unten an ein cylindrisches, etwa 60 ccm fassendes Reservoir von Glas angeschmolzen war. Die graduirte Röhre, welche, wie das Reservoir, mehrere Hundert Atmosphären Druck aushalten kann, ist mit einer gläsernen Hülle umgeben, welche eine Flüssigkeit von constanter Temperatur enthält, und wird das Reservoir aufgeschraubt auf die Röhre des Cailletet'schen Druckapparats[2]). Ist sodann nach der Compression die Temperatur constant geworden, während sich eine bestimmte Menge verflüssigtes Gas in der Röhre ansammelte, so vermindert man den Druck sehr langsam, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwunden ist, und notirt alsdann Temperatur und Druck, letzteren durch eine Vorrichtung am Apparat. Da nunmehr das Volum des Gases (resp. gesättigten Dampfes) durch die graduirte Röhre bekannt ist und auch das Gewicht desselben festgestellt werden kann, so läfst sich daraus die Dichte in bekannter Weise berechnen. Auf die Art wurde für *Stickoxydul* (Protoxyde d'azote) gefunden: d bei $-28^0 = 0{,}0378$, bei $-1{,}5^0 = 0{,}0785$, bei $+ 33{,}9^0 = 0{,}265$; für *Aethylen* bei $-30^0 = 0{,}0329$, bei $-2{,}0^0 = 0{,}0831$, bei $+ 8{,}9^0 = 0{,}105$; für *Kohlensäure* bei $-23^0 = 0{,}057$, bei $+ 0{,}5^0 = 0{,}0983$, bei $+ 15{,}7^0 = 0{,}171$ und endlich bei $+ 30{,}2^0 = 0{,}350$. Zur Messung der Dichten der aus den Gasen bereiteten Flüssigkeiten verwendeten Sie einen, dem obigen ähnlichen Apparat, welcher ein gröfseres Gasreservoir (600 ccm fassend) trug, welches letztere auf eine gröfsere eiserne, Quecksilber enthaltende Röhre aufgeschraubt werden konnte. Mittelst eines seitlichen Ansatzrohres endlich wurde an das Gasreservoir ein U-förmiges Glasrohr angebracht, dessen Zweige $^1/_2$ m Höhe und 1,5 mm Durchmesser

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1202. — [2]) JB. f. 1883, 73.

besafsen, in Cubikcentimetern eingetheilt waren und eine kleine Menge Quecksilber enthielten. Comprimirt man sodann das im Reservoir enthaltene Gas mittelst des Druckapparats, während man zugleich einen der Schenkel des U-Rohrs abkühlt, so destillirt vermöge einer bekannten physikalischen Thatsache in dasselbe etwas Flüssigkeit hinein und drückt das Quecksilber hinab. Man hat jedoch dafür zu sorgen, dafs auch in dem anderen Schenkel des Rohrs so viel condensirt wird, dafs die Capillarerscheinungen aufser Betracht kommen können; zur Berechnung von x (der Dichte) dient endlich die Gleichung: $hx = h'\delta + (h - h')\,d$, in welcher h die Differenz der Höhen der in den Schenkeln des U-Rohrs condensirten, h' und δ die relative Höhe (gegenüber der früheren) resp. die Dichte des Quecksilbers, sowie d die Dichte des bei t^0 gesättigten Dampfes bedeuten. Die obigen Gase gaben derart als Flüssigkeiten folgende Dichten: *Stickoxydul*: bei $-20{,}6^0 = 1{,}002$, bei $-2{,}2^0 = 0{,}912$, bei $23{,}7^0 = 0{,}698$; *Aethylen*: bei $-21^0 = 0{,}414$, bei $-3{,}7^0 = 0{,}353$, bei $+6{,}2^0 = 0{,}306$; *Kohlensäure*: bei $-34^0 = 1{,}057$, bei $-1{,}6^0 = 0{,}910$, bei $+22{,}2^0 = 0{,}726$. Construirt man graphische Curven für die Dichten einerseits der gesättigten Dämpfe, andererseits der Flüssigkeiten der drei Verbindungen, so findet man, dafs die *Dichten* der Flüssigkeiten im *kritischen Punkte* mit denjenigen ihres gesättigten Dampfes zusammenfallen, wonach also die Jamin'sche [1]) Definition ihre Richtigkeit hätte. Kohlensäure würde danach bei der kritischen Temperatur ($+32^0$) resp. im gesättigten Gaszustande die Dichte 0,46, Stickoxydul (kritische Temperatur $= 37^0$) 0,41 und endlich Aethylen (kritische Temperatur $= 12^1/_2{}^0$) 0,22 besitzen.

K. Olszewski [2]) hat nach der früher [3]) schon erwähnten Methode die *Dichte* des *Methans* sowie von Neuem diejenige des *flüssigen Sauerstoffs* [4]) und des *flüssigen Stickstoffs* [5]) bestimmt. Für jenes fand Er bei -164^0 unter 736 mm $d = 0{,}4148$ (Mittel aus drei Versuchen), für den Sauerstoff bei $-181{,}4^0$ $d = 1{,}110$ bis 1,137 (unter 736 bis 747 mm) und endlich für Stickstoff $d = 0{,}859$ bis 0,905 (unter 739,7 bis 748 mm).

---

[1]) JB. f. 1883, 73. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 686. — [3]) JB. f. 1884, 75. — [4]) Daselbst und JB. f. 1883, 75. — [5]) JB. f. 1883, 75.

E. Lommel[1]) beschrieb eine *aërostatische Waage* zur Bestimmung der *specifischen Gewichte* der *Gase*.

L. Amat[2]) construirte eine *Pipette* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Flüssigkeiten*, welche im Wesentlichen aus einer geraden, in Millimetern eingetheilten, mit Kautschukkugel und seitlichem Rohr (zum Ansaugen) versehenen Röhre besteht, an welche oben ein U-förmiges Rohr angeschmolzen ist. Letzteres dient als Manometer, welches, mit einer Flüssigkeit gefüllt, in seinen einzelnen Zweigen einen Niveauunterschied zeigen wird, nachdem in die Röhre eine auf das specifische Gewicht zu prüfende andere Flüssigkeit eingesaugt ist. Ist d die gesuchte Dichte, a die Höhe der aufgesaugten, d' die Dichte der im Manometer enthaltenen Flüssigkeit, b die Niveaudifferenz in den Schenkeln des letzteren, so ist: $a/b = d'/d$ oder $d = b/a . d'$. Ist die Manometerflüssigkeit Wasser, so ist d' (dem Gebrauche gemäfs) $= 1$; woraus folgt $d = b/a$. Indefs ist letzterer Ausdruck für die Praxis nicht ganz zutreffend, wegen des Meniscus der Flüssigkeit in der Versuchsröhre. Nennt man diesen (experimentell nach Millimetern festzustellenden) Meniscus c, so wird die Gleichung für d: $d = \frac{b}{a - c}$. — Die Zweckmäfsigkeit der Pipette wurde an Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Schwefelsäure geprüft, wonach sich herausstellte, dafs die Bestimmungen damit bis auf die zweite Decimalstelle richtig waren, der *Apparat* daher für die gewöhnlichen Bestimmungen sich als ausreichend erwies.

G. Th. Gerlach[3]) bestimmte die *specifischen Gewichte* einiger *Salzlösungen* und zwar durch Vergleichen des Gewichts der Substanz in der Luft mit dem Gewichte eines gleich grofsen Volums *Petroleum*, welches letztere das specifische Gewicht 0,8015 bei 19,5° (bezogen auf Wasser von 4°) besafs. Folgendes waren die Resultate; die specifischen Gewichte der Lösungen sind bei 17,5° genommen, sowie auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen:

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 144. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 482. — [3]) Chem. Centr. 1886, 786.

Specifisches Gewicht der Lösungen von	Procente in Lösung								
	5	10	15	20	25	30	40	50	
Essigs. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,470	—	1,0490	—	1,1005	—	1,1545	1,2105	1,2685	1,3
Essigs. Natrium (+ 3 H_2O) Sp. G. = 1,170	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795	—	—	—	–
Weins. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,942	—	1,0650	—	1,1350	—	1,2110	1,2930	1,3815	–
Weinsaures Natrium-Kalium (+ 4 H_2O) Sp. G. des wasserfreien = 1,944	—	1,0510	—	1,1050	—	1,1620	1,2230	1,2890	–
Salpetersaures Ammonium Sp. G. = 1,74	—	1,0425	—	1,0860	—	1,1310	1,1790	1,2300	1,
Salpetersaures Calcium (+ 2 H_2O) Sp. G. = 2,00	—	1,059	—	1,124	—	1,195	1,272	1,355	1,

Von *Kalialaun* und *Oxalsäure* wurden ferner noch fo specifische Gewichte gefunden:

Specifische Gewichte der Lösungen von	Procente in Lösung						
	2	4	6	8	10	12	
Kalialaun (krystallisirt) Sp. G. = 1,72 . . .	—	1,0205	—	1,0415	—	1,0635	1,
Oxalsäure (krystallisirt) Sp. G. = 1,630 . . .	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035	1,042	1,

Endlich wurden noch folgende Werthe der spec Gewichte (bezogen auf Wasser von 4°) für folgende

festgestellt: *Kohlensaures Kalium* $K_2CO_3 . 2 H_2O = 2,043$ und $K_2CO_3 . 4 H_2O = 1,997$. Krystallisirtes *essigsaures Kalium* $(+ H_2O) = 1,415$; *schwefelsaures Mangan* $(+ 4 H_2O) = 2,107$; *unterschwefligsaures Natrium* (wasserfrei) = 1,667; *Natriumhydrat* $(Na_2O)_2 . 3 H_2O = 1,829$; *Kaliumhydrat* $K_2O . 3 H_2O = 1,987$.

L. Zehnder[1]) schlug zur Bestimmung des *specifischen Gewichts eines leicht löslichen Körpers* vor, diesen nach der Wägung in ein Pyknometer zu bringen, letzteres in umgekehrter Stellung unter Wasser zu öffnen, so dafs der Körper herausfällt und das von demselben verdrängte Volum Luft durch Wasser ersetzt wird, sowie endlich wieder zu wägen. Man hat auf die Art das Volum nebst dem Gewicht des Körpers, das Gewicht des gleichen Volums Wasser und somit das specifische Gewicht desselben ermittelt. Das zu dem Zwecke construirte gläserne *Pyknometer* ist cylinderförmig, mit flachem, sorgfältig aufgeschliffenem Deckel, der in der Mitte trichterförmig gebildet ist und in eine Capillare von etwa $^1/_2$ mm lichter Weite ausgezogen wird. Um die nach dem Einfüllen und Wägen des zu bestimmenden Körpers im Apparat (dessen Volum natürlich genau zu bestimmen ist) verbleibende Luft genau zu messen, dient ein mit Wasser gefüllter Trichter, dessen Rohransatz zweimal, d. h. ∼ förmig gebogen, sowie mit einer Spitze von 1 mm lichter Weite versehen ist. In diesen wird das betreffende Luftvolum unter Wasser umgefüllt, während sich zugleich die Substanz auflöst und die ihr anhängende Luft gleichfalls in den ∼ förmigen Theil des Trichters strömt. Aus letzterem, welcher so geräumig sein mufs, dafs die Luft in dem oberen Theil des Kniestücks Platz findet, mufs diese von Neuem in das unter Wasser umgestülpte Pyknometer, und zwar mit Hülfe der Spitze, welche an diejenige des Apparats angesetzt wird, eintreten. Indem man dann denselben derart unter Wasser befestigt, dafs aufsen und innen die Höhe des letzteren gleich ist, läfst man ihn in dieser Lage bis zum Ausgleich des Druckes und der Temperatur innerhalb und aufserhalb, notirt sich die Daten hierfür und wägt nunmehr sogleich das Fläschchen (Pyknometer) mit dem Inhalt,

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 249 bis 262.

wonach man die zur Berechnung nöthigen Zahlen besitzt. Das durch Differenz des Volumens des Pyknometers minus dem für den Körper eingedrungenen Wasser gefundene Volum v ist in bekannter Weise zu reduciren, wonach man hat $v_0 = v/(1 + \alpha t) . h/760$; in welcher Formel v_0 das gesuchte Volum beim Eintauchen des Pyknometers, v das gefundene Volum beim Herausnehmen desselben, $t = t_2 - t_1$ [Temperaturdifferenz der Luft des Pyknometers beim Eintauchen (t_1) und beim Herausnehmen (t_2)], sowie $h = 760 + h_2 - h_1$ ist, also gleich der Barometerdifferenz beim Eintauchen (h_1) und beim Herausnehmen (h_2) in Millimetern, und endlich α den Ausdehnungscoefficienten der Luft bedeutet. Um die Differenz $v - v_0$ hat sich die mit dem Pyknometer eingetauchte Luft bis zum Herausnehmen ausgedehnt; das durch Wägung gefundene Wassergewicht oder Körpervolum ist daher um diese Differenz zu vermehren, um das corrigirte Körpervolum zu erhalten. Das *specifische Gewicht* ist also gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch dieses corrigirte Körpervolum. Im Uebrigen mufs noch eine Correction für die Capillarität des Pyknometers angebracht werden, welche man (in Millimetern) leicht durch Eintauchen einer gleich weiten Glasröhre in Wasser finden kann. — Die im Original sorgfältig aufgeführten, zum Gelingen der Operation nothwendigen Handgriffe können hier füglich übergangen werden; es ist nur zu bemerken, dafs, wenn es sich um weniger genaue Ermittelungen handelt, man die Temperatur- und Druckcorrectionen fallen lassen kann, wenn man bei möglichst constantem Barometerdruck und in einem Zimmer von sehr constanter Temperatur arbeitet, in welcher man das Pyknometer, sowie das letzte Wasser genügend lange hat stehen lassen. Das specifische Gewicht ist dann einfach gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch das Gewicht des eingedrungenen Wassers.

S. v. Wroblewski[1]) bestimmte die *Dichte* der flüssigen atmosphärischen *Luft*[2]) und zwar durch Messung des Gases, welches, nachdem es verflüssigt war, ein Gefäfs von bekanntem

[1]) Compt. rend. 102, 1010. — [2]) JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69.

Volum füllte. Man erhält auf die Weise eine Zahl, welche man mit Hülfe der Daten für den verflüssigten Sauerstoff[1]) als auch den flüssigen *Stickstoff*[1]) berechnen kann. Für den Sauerstoff gab Er noch folgende, früher[2]) nicht erwähnte Formel: $d = 1,212 + 0,00428\,T - 0,0000529\,T^2$, in welcher d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° und T die absolute Temperatur bedeutet, welche Formel zwischen —118° (wo die Dichte des Sauerstoffs gleich 0,6 ist) und —200° gilt, bei welcher letzteren Temperatur die Dichte unter 20 mm Druck $d = 1,24$ beträgt. Für den *Stickstoff* erhielt Er folgende Resultate:

Temperatur	Druck in atm.	Tension des gesättigten Dampfes in atm.	Dichte, bez. auf Wasser von 4°	Ausdehnungs-coefficient
— 146,6°	38,45	32,2	0,4552	—
— 153,7°	30,65	20,7	0,5842	0,0311
— 193,0°	1,00	1,0	0,83	0,007536
— 202,0°	0,105	0,105	0,866	0,004619

Es ist daher bei der kritischen Temperatur (—146°) des Stickstoffs[3]) dessen Dichte = 0,45, sowie in der Nähe seines Erstarrungspunktes (—203°) annähernd = 0,9. Das *Atomvolum* desselben ist daher ungefähr = 15,5. Aus obigen Daten für Sauerstoff und Stickstoff berechnete Er nunmehr die Dichte der flüssigen Luft bei —146,6° (der kritischen Temperatur) und 45 atm. (dem kritischen Druck) gleich 0,6. Da die Luft im Uebrigen, wie schon früher[4]) erwiesen, sich auch bei der Compression als ein Gemenge verhält, so kann man ihre Dichte im flüssigen Zustande weder unter Atmosphärendruck, noch im Vacuum experimentell bestimmen. Unter obigem Druck wie bei obiger Temperatur ergab der Versuch $d = 0,59$. — Hierzu machte E. H. Amagat[5]) eine Bemerkung, welche wesent-

[1]) JB. f. 1883, 75; f. 1884, 324. — [2]) JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69. — [3]) JB. f. 1884, 198 f. — [4]) JB. f. 1885, 69. — [5]) Compt. rend. 102, 1100.

lich das *Atomvolum* des *Sauerstoffs* respective dessen betraf[1]).

R. Gartenmeister[2]) hat eine gröfsere Reihe normale *säureester* auf ihre *Siedepunkte*, sowie ihre *specifischen Volun* untersucht und ist zu folgenden, tabellarisch zusammengest Resultaten gekommen:

Fettsäureester	Siedepunkt B_0 760 mm		Spec. Gew. bei 0°		Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	V
	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter			Garten-
Ameisensäure-Methyläther	—	32,5°	—	1,0009	0,9554	1,0488	—
" -Aethyläther	55,0°	54,1°	0,9445	0,9422	0,8725	1,0825	84
" -Propyläther	81,0°	81,4°	0,9250	0,9204	0,8270	1,1180	106
" -Butyläther	106,9°	—	0,9108	—	0,7972	1,1425	127
" -Amyläther	130,4°	—	0,9018	—	0,7692	1,1723	150
" -Hexyläther	153,6°	—	0,8977	—	0,7484	1,1995	173
" -Heptyläther	176,7°	—	0,8937	—	0,7308	1,2229	196
" -Octyläther	198,1°	—	0,8929	—	0,7156	1,2477	220
Essigsäure-Methyläther	57,3°	57,1°	0,9643	0,9600	0,8873	1,0868	83
" -Aethyläther	77,5°	77,2°	0,9253	0,9245	0,8272	1,1182	106
" -Propyläther	101,8°	102,1°	0,9093	0,9102	0,7934	1,1463	128
" -Butyläther	124,5°	125,1°	0,9016	0,9000	0,7683	1,1734	150
" -Amyläther	147,6°	148,9°	0,8948	0,8963	0,7461	1,1992	173
" -Hexyläther	169,2°	169,5°	0,8902	—	0,7267	1,2250	197
" -Heptyläther	191,3°	191,6°	0,8891	0,8875	0,7134	1,2462	221
" -Octyläther	210,0°	—	0,8847	0,8848	0,6981	1,2672	245
Propionsäure-Methyläther	79,5°	79,1°	0,9403	0,9396	0,8393	1,1203	104
" -Aethyläther	—	98,8°	—	0,9114	0,7970	1,1434	—
" -Propyläther	122,6°	122,1°	0,9023	0,9005	0,7719	1,1690	149
" -Butyläther	145,4°	146,0°	0,8953	0,8961	0,7489	1,1955	173
" -Heptyläther	208,0°	—	0,8846	—	0,6946	1,2736	247
" -Octyläther	226,4°	—	0,8833	—	0,6860	1,2876	270
Buttersäure-Methyläther	102,3°	102,3°	0,9194	0,9202	0,8026	1,1455	120
" -Aethyläther	120,9°	120,3°	0,9004	0,9004	0,7689	1,1710	154

[1]) Siehe JB. f. 1885, 46. — [2]) Ann. Chem. 233, 249 bis 315. — …nentlich die JB. f. 1883, 63 bis 72 erwähnten Arbeiten.

Fettsäureester	Siedepunkt B_0 760 mm		Spec. Gew. bei 0°		Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	Spec. Volumen	
	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter			Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter
Buttersäure-Propyläther .	—	143,2°	—	0,8929	0,7455	1,1981	—	174,0
„ -Butyläther . .	165,7°	164,6°	0,8878	0,8876	0,7264	1,2222	197,8	197,8
„ -Amyläther . .	184,8°	—	0,8832	—	0,7092	1,2454	222,3	—
„ -Hexyläther . .	205,1°	—	0,8825	—	0,6963	1,2674	246,4	—
„ -Heptyläther .	225,2°	—	0,8827	—	0,6869	1,2850	270,2	—
„ -Octyläther . .	242,2°	244,5°	0,8794	0,8752	0,6751	1,3028	295,6	297,8
Valeriansäure-Methyläther	127,3°	—	0,9097	—	0,7767	1,1713	149,1	—
„ -Aethyläther	144,7°	145,5°	0,8939	0,8940	0,7443	1,2010	174,3	174,5
„ -Propyläther	167,5°	—	0,8888	—	0,7264	1,2236	197,8	—
„ -Butyläther .	185,8°	—	0,8847	—	0,7095	1,2465	222,1	—
„ -Amyläther .	203,7°	—	0,8812	—	0,6982	1,2621	245,8	—
„ -Hexyläther .	223,8°	—	0,8797	—	0,6823	1,2893	272,0	—
„ -Heptyläther	243,6°	—	0,8786	—	0,6708	1,3097	297,4	—
„ -Octyläther .	260,2°	—	0,8784	—	0,6618	1,3272	322,6	—
Capronsäure-Methyläther .	149,6°	150,0°	0,9039	0,9136	0,7536	0,1994	172,2	170,3
„ -Aethyläther .	166,6°	167,2°	0,8888	0,8904	0,7269	1,2227	197,7	197,5
„ -Propyläther .	185,5°	—	0,8844	—	0,7097	1,2462	222,2	—
„ -Butyläther .	204,3°	—	0,8824	—	0,6978	1,2646	246,0	—
„ -Heptyläther .	259,4°	—	0,8769	—	0,6594	1,3298	323,9	—
„ -Octyläther .	275,2°	—	0,8748	—	0,6509	1,3440	349,6	—
Heptylsäure-Methyläther .	172,1°	—	0,8981	—	0,7325	1,2261	196,2	—
„ -Aethyläther .	187,1°	188,4°	0,8861	0,8869	0,7105	1,2471	221,9	222,1
„ -Propyläther .	206,4°	—	0,8824	—	0,6965	1,2670	246,5	—
„ -Butyläther .	225,1°	—	0,8807	—	0,6839	1,2878	271,3	—
„ -Heptyläther .	274,6°	277,0°	0,8761	0,8757	0,6496	1,3488	350,2	—
„ -Octyläther . .	290,4°	—	0,8757	—	0,6419	1,3651	376,2	—
Octylsäure-Methyläther . .	192,9°	—	0,8942	—	0,7163	1,2483	220,1	—
„ -Aethyläther . .	205,8°	207,5°	0,8842	0,8864	0,6980	1,2668	245,9	245,9
„ -Propyläther . .	224,7°	—	0,8805	—	0,6867	1,2823	270,3	—
„ -Butyläther . .	240,5°	—	0,8797	—	0,6745	1,3042	295,9	—
„ -Heptyläther . .	289,8°	—	0,8754	—	0,6405	1,3668	377,0	—
„ -Octyläther . .	305,9°	—	0,8755	0,8744	0,6318	1,3858	404,3	404,8
Nonylsäure-Methyläther .	213,5°	213,6°	0,8918	0,8907	0,7024	1,2696	245,7	246,0

Aus obenstehender Tabelle, leichter noch aus den im Original ausgearbeiteten Tabellen der Differenzen der *Siedepunkte* ist zu ersehen, dafs 1) die Differenz zwischen Methyl- und Octyläther der gleichen Säure um so kleiner, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist und mithin die Differenz zwischen den Siedepunkten des Ameisen- und Octylsäureesters des gleichen Alkohols um so kleiner, je grösser der Kohlenstoffgehalt des letzteren ist. 2) Die Siedepunkte *metamerer Ester* sind von einander verschieden und zwar derart, dafs der Siedepunkt des Ameisensäureesters höher liegt als derjenige des metameren Methylesters (Ausnahme: Ameisensäure-Aethyläther, welcher niedriger siedet als Essigsäure-Methyläther). Die Differenz zwischen den Siedepunkten der metameren Ameisensäure- und -Methylester nimmt allgemein mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu, wie folgende Tabelle zeigt:

Ameisensäure		Differenz	Methyläther	
Aethyläther	55,0	— 2,3	57,3	Essigsäure-
Propyläther	81,0	+ 2,5	79,5	Propionsäure-
Butyläther	106,9	4,6	102,3	Buttersäure-
Amyläther	130,4	3,1	127,3	Valeriansäure-
Hexyläther	153,6	4,0	149,6	Capronsäure-
Heptyläther	176,7	5,5	171,2	Heptylsäure-
Octyläther	198,1	5,2	192,9	Octylsäure-

Ferner liegen die Siedepunkte der Essigsäureester sämmtlich höher als diejenigen der metameren Aethylester. Für die metameren Ester ergab sich zudem, dafs (mit Ausnahmen) die in einer nach dem Kohlenstoffgehalte des Säureradicals geordneten Reihe zwischen den Ameisensäure- und den Methylestern stehenden einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, als die Endglieder der Reihe [z. B. Essigsäure-Aethyläther (Siedepunkt 77°) siedet niedriger als Ameisensäure-Propyläther (Siedepunkt 81°) oder Propionsäure-Methyläther (Siedepunkt 79°)]. Endlich ist auch die Differenz zwischen dem Siedepunkte eines (höheren) Ameisensäure- und demjenigen eines (isomeren) Essigsäureesters gröfser, als die Differenz zwischen dem des gleich zusammengesetzten Methyl- und Aethylesters einer anderen Säure (Ausnahme zeigt die Differenz zwischen Valeriansäure-Methyläther und Buttersäure-Aethyläther gegenüber derjenigen von Ameisensäure-Amyläther und

säure-Butyläther). Für die *specifischen Gewichte* bei 0° sich aus obiger Tabelle ähnliche Regelmäfsigkeiten als für Siedepunkte erkennen. Bei metameren Estern entspricht im meinen dem höheren Siedepunkte eine gröfsere Dichte, gröfseren Siedepunktsdifferenz eine gröfsere Dichtedifferenz nahme bilden die Ameisensäureester, welche aufser dem sensäure-Aethyläther trotz des höheren Siedepunktes eine gere Dichte als die metameren Methylester besitzen). Aehn- verhalten sich die specifischen Gewichte beim Siedepunkte. — endlich die Beziehungen der *specifischen Volumina* beim punkte betrifft (die natürlich den specifischen Gewichten Siedepunkte analog sind), so ergiebt sich speciell: 1) Dafs l die Differenzen zwischen dem Methyl- und Octyläther der n Säure, als auch zwischen Ameisen- und Octylsäureäther gleichen Alkohols mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte wach- und zwar in regelmäfsiger Weise, um etwa 3,8 im Mittel aus einer beigefügten Tabelle genauer zu ersehen ist). ie specifischen Volumina *metamerer Ester* weichen in der nicht mehr als um die Gröfse 1,5 von einander ab; das- des Methylesters ist in allen Fällen kleiner als das des meta- Ameisensäureesters, und nehmen die Differenzen mit wachsen- Kohlenstoffgehalte ab, folgender Zusammenstellung gemäfs:

Ameisensäure		Differenz	Methyläther	
Aethyläther	84,6	1,4	83,2	Essigsäure-
Propyläther	106,2	1,6	104,6	Propionsäure-
Butyläther	127,6	0,9	126,7	Buttersäure-
Amyläther	150,5	1,4	149,1	Valeriansäure-
Hexyläther	173,3	1,1	172,2	Capronsäure-
Heptyläther	196,7	0,5	196,2	Heptylsäure-
Octyläther	220,3	0,2	220,1	Octylsäure-

Auch haben in den nach dem Kohlenstoffgehalte des Säure- als geordneten Reihen metamerer Ester diejenigen, welche hen dem Ameisensäure- und Methyläther stehen, im Allge- n ein gröfseres specifisches Volumen als die Endglieder. — ndlung ist endlich eine Zusammenstellung der *Aus-* biger *Ester* beigegeben, woraus zu folgern ist: 1) Unter n Estern zeigen die Ameisensäureester die schwächste

Ausdehnung, sodann die Methylester; 2) die Ausdehnun
merer, zwischen den Ameisensäure- und Methylestern st
Ester ist nahezu gleich; jedoch ist 3) die Ausdehnung de
säureester stets etwas geringer als diejenige der met
Aethylester.

W. Lossen[1]) zog aus vorstehenden Untersuchunge
tenmeister's, sowie aus noch nicht veröffentlichten B
tungen den Schlufs, dafs die Regel von Kopp[2]), wona
Volum von CH_2 in organischen Verbindungen (mithin das
volum des *Kohlenstoffs* selbst) eine constante Gröfse, ir
Vielmehr entsprechen der constanten Differenz CH_2 rege
wachsende Volumdifferenzen. Ebensowenig gilt der Sat
1 At. Kohlenstoff 2 At. Wasserstoffe ohne wesentliche Ae
des Volums ersetzt, allgemein, wenn auch im Speciellen
Körper dieser Forderung genügen. Letzteres ist der Fall
Kohlenwasserstoffe der Fettreihe C_nH_{2n+2}, verglichen m
Benzol und seinen Homologen, nicht aber mit anderen Kat
von Kohlenwasserstoffen; z. B. haben Octan (186,3) und
(184) fast gleiches, dagegen Octan und Hexahydron
($C_{10}H_{14}$ = 171,2) ungleiches specifisches Volum. Was das
volum des *Sauerstoffs* betrifft, so ist die Ableitung dessel
dem Molekularvolum des Wassers (= 18,8) unzulässig,
H = 5,5 aus demjenigen für CH_2 abgeleitet ist und man
setzt O = 18,8 — 11 = 7,8. Leitet man indefs von den
kularvolum der Alkohole und Phenole (gegenüber den
wasserstoffen) den Werth für Sauerstoff ab, so erhält man
tate, wonach derselbe zwischen 3,6 und 6,0 schwankt;
erhält noch gröfsere Schwankungen (zwischen 1,3 und 11,6
man die Differenzen zwischen Alkoholen und Glycolen,
und Oxysäuren, sowie Aldehyden und Säuren nimmt. N
grofse, aber doch sehr bemerkenswerthe Unterschiede zeig
bei der Bestimmung des Atomvolums von *Chlor*, nach d
gaben von Vollmar[3]) berechnet, welches eine Schwanku
Cl zwischen 20,6 und 23,2 ergiebt und das ebenso wie o

[1]) Ann. Chem. 233, 316. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff. — [3]) JB. f. 18
(Städel, Hahn und Vollmar).

CH_2 angegeben, bei steigender Substitution einen steigenden Werth ergiebt.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Horstmann[1]) ist zu entnehmen, dafs die nach Kopp[2]) übliche Vergleichung der *Molekularvolumina* bei ihren Siedepunkten allgemein nicht so einfache Resultate ergiebt, wie die von Ersterem zu empfehlende Methode, wonach die Substanzen bei einer einheitlichen Vergleichstemperatur, z. B. bei 0°, auf ihr Volum untersucht werden. Zu dem Ende wurden von Ihm eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren und Estern mit ihrem (bekannten) Molekularvolum verglichen und derart in der That festgestellt, dafs in einer gröfseren Anzahl von Fällen scheinbare, nach der Kopp-schen Regel sich ergebende Ausnahmen nicht mehr als solche zu gelten haben. Was namentlich das Atomvolum des *Sauerstoffs* betrifft, so zeigte sich, dafs, bei 0° genommen, dasselbe *negativ* ist, mithin *Alkohol* und *Phenole* ein *kleineres* Molekularvolum als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe besitzen. Es scheint zudem, dafs dem Atomvolum des Sauerstoffs keine verschiedene Gröfse bei verschiedener Constitution der Körper zukomme, und endlich, dafs allgemein eine Vergleichsmethode unter verschiedenen Temperaturen zu unsicheren Resultaten führe.

Aus einer gröfseren Arbeit von G. A. Hagemann[3]), betitelt: Studien über das *Molekularvolumen* einiger Körper, seien hier, da das darin Enthaltene zumeist eine Zusammenstellung bekannter Facta ist, aus welchen durch Rechnung Folgerungen gezogen wurden, nur folgende Schlufsergebnisse hervorgehoben: 1) Wässerige *Lösungen* sind wesentlich chemische Verbindungen, die sich physikalisch durch Molekular-*Contraction* und *Wärme*tönung äufsern. 2) Die Molekular-Contraction bei der wässerigen Auflösung eines Körpers ist ein Mittel zur Beurtheilung einer Seite der *chemischen Energie* derselben. 3) Die Contractions-Energiezahlen sind für *Magnesia* 64, *Natron* 58, *Kali* 50, *Ammoniak* 37, *Kalk* 48, *Strontian* 42, *Baryt* 36, *Schwefelsäure* 24, *Salpetersäure* 34, *Kohlensäure* 6; diese Zahlen beziehen sich auf die Contrac-

[1]) Ber. 1886, 1579 bis 1595. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff. — [3]) Berlin, Friedländer und Sohn; 58 Seiten.

tion von 1 Gramm-Molekül Substanz mit 50 Gramm-Mo
Wasser, da es sich zeigte, dafs nach Zusatz von dieser Menge
im Wesentlichen die Contractionsenergie erschöpft war. Ue
wurden die Gröfsen auch aus der Contraction bei der Au
der Salze berechnet, und ergab es sich diesbezüglich, dafs
Molekular-Contraction der *Salzlösungen*, mit Ausnahme der
der Haloidsalze, entweder (meistens) gleich der directen D
zwischen den Molekular-Contractionen der Componenten wa
doch in einem einfachen Verhältnisse hierzu stand; na
für Lösungen von gleicher molekularer Zusammensetzun
schlofs aufserdem, 5) dafs *neutrale Salze* solche seien, bei
wenigstens das eine Glied der Verbindung seine ganze ch
Energie hat befriedigen können.

A. Bartoli [1]) wendete sich in einem Aufsatze über *Mo
volumina* von *Flüssigkeiten* gegen die Kopp'schen [2]) Regel
welchen in organischen Verbindungen zwar dem Kohlenst
Wasserstoff ein bestimmtes Atomvolum gegeben, zwische
intra- und extraradicalen (typischen) *Sauerstoff* sowie
Schwefel jedoch unterschieden wird, nicht minder wie zw
dem *Stickstoff* in einem Amin und einer Cyanverbindun
(Bartoli) ist der Meinung, dafs diese Regeln nicht ge
festgestellt seien, namentlich weil die Molekularvolumina
allgemein für correspondirende, unter verschiedenen D
gemessene Siedetemperaturen gelten; sie können in Folge
nur als eine erste Annäherung an eine wirkliche Gesetzmä
in Betracht kommen. Für eine Reihe von organischen
als anorganischen Substanzen stellte Er aus bekannten
suchungen fest, dafs gleiche, bei 760 mm gemessene Vo
unter verschiedenen Drucken sehr verschiedenartige Räum
nehmen, so dafs zwischen 20 und 4260 mm Druck ein Unter
von 89 bis 118 Proc. (bei Chlorsilicium $SiCl_4$) im Volum
finden kann. Allgemein zeigte es sich aufserdem, dafs in
Reihe von *Homologen* die Ausdehnung oder Contraction der
des *Volums* einer Flüssigkeit beim Uebergang von einer corr

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 394. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff.

ı Temperatur zu einer anderen um so beträchtlicher ist, je as *Molekulargewicht* und je complexer die Formel wird. ergab sich, dafs zwischen zwei correspondirenden Temn die *Säuren* sich mehr als die *Alkohole*, die *Kohlenoffe* und *Ester* mehr als die Säuren und (in den gleichen | *Ammoniak* und *Wasser* durch Druckverminderung sich als sämmtliche übrigen von ihm untersuchten Körper ıverbindungen der Fettreihe, Alkohole der Fett- und chen Reihe, Chlor- und Schwefelkohlenstoff, Phosphord und schweflige Säure) ausdehnten. — In einer längeren ung auf die Angriffe von Bartoli setzte H. Kopp[1]) aus-:, dafs Er niemals auf Seine Regel als auf ein Gesetz sich habe, dafs eine Reihe von Thatsachen damit in Einklang dafs nach Seinen Untersuchungen z. B. *Essigsäure* und *säure-Methyläther* zwischen 60 und 1260 mm nicht sehr he Verschiedenheiten im Molekularvolum zeigen und dafs e Differenzen bei einigen Homologen von *Fettsäure-Estern* ebereinstimmung darthun.

Schiff[2]) bestimmte die *Molekularvolumina* der nachfolanischen *Verbindungen*[3]). In den unten tabellarisch zungestellten Daten bedeutet V_4 das Volum bei 4°, P das corriewicht, D'_4 das specifische Gewicht beim Siedepunkt gegen r bei 4°, M/D das Molekularvolum und B_0 den Barometer-Falls mehrere Versuche vorlagen, ist das Mittel aus den gegeben; einige specifische Gewichte für den Siedepunkt sind n Werthen für niedere Temperaturen berechnet.

Monit. scientif. [3] 16, 765 bis 781; siehe auch die Broschüre: re sur les volumes moléculaires des liquides par Hermann Kopp, erg, Winter, 1886. — [2]) Ber. 1886, 560. — [3]) Siehe auch dessen n im JB. f. 1883, 63 f.

Substanz	V_4	P	D_4^t	M/D
Citron-Terpen, Siedep. 168° . . .	7,7073	5,6105	0,7283	186,30
Ameisensäure, Siedep. 100,3° . . .	8,3010	9,2723	1,1170	41,08
Methylisoamyläther, Siedep. 91° .	8,2990	5,7025	0,6871	148,13
Acetessigäther, Siedep. 180° . . .	—	—	0,8458	153,34
Anisol, Siedep. 155°	8,3065	7,1475	0,8605	125,21
Methyl-p-kresol, Siedep. 175,5° .	8,3201	6,8527	0,8236	147,79
Dimethylresorcin, Siedep. 215° . .	—	—	0,8752	157,13
Carvol, Siedep. 228°	7,6935	6,0517	0,7866	190,26
Pinakolin, Siedep. 105,5°	8,3047	5,9940	0,7217	138,25
Isobutylchlorid, Siedep. 68° . . .	7,7055	6,2210	0,8073	114,26
Isoamylchlorid, Siedep. 99,5° . .	7,6987	6,0840	0,7903	134,40
Benzylchlorid, Siedep. 178° . . .	8,2947	7,8310	0,9453	133,45
Propylenchlorür, Siedep. 98° . .	7,7150	8,0780	1,0470	107,59
Benzalchlorid, Siedep. 203,5° . .	—	—	1,0407	154,25
Aethylbromid, Siedep. 38,4° . . .	8,2639	11,6790	1,4134	77,07
Isobutylbromid, Siedep. 91° . . .	7,7359	8,8623	1,1456	110,39
Isoamylbromid, Siedep. 118,5° . .	7,6020	8,2720	1,0881	138,63
Monobrombenzol, Siedep. 156° .	7,7123	10,0880	1,3090	119,88
Monobromtoluol, Siedep. 182,5° .	8,3057	9,9926	1,2031	141,95
Aethylenbromür, Siedep. 130,3° .	7,6797	14,7810	1,9246	97,65
Aethyljodid, Siedep. 72,2°	7,7055	13,9520	1,1810	86,12
Isobutyljodid, Siedep. 120° . . .	8,3249	11,9340	1,4335	128,28
Isoamyljodid, Siedep. 148° . . .	7,7205	10,1130	1,3098	151,08
Monojodbenzol, Siedep. 188° . .	—	—	1,5612	130,55
Propylamin, Siedep. 49,5°	7,7045	5,3029	0,6883	85,61
Allylamin, Siedep. 56°	7,6789	5,5752	0,7261	78,38
Isobutylamin, Siedep. 67,7° . . .	7,7343	5,3100	0,6865	106,16
Amylamin, Siedep. 95°	7,7070	5,2790	0,6848	126,84
Diäthylamin, Siedep. 56°	7,7128	5,1561	0,6085	109,04
Triäthylamin, Siedep. 89°	7,6916	5,0928	0,6621	153,77
Pyridin, Siedep. 116°	7,6609	6,7603	0,8825	89,36
Piperidin, Siedep. 105°	7,6972	6,0112	0,7801	108,77
Anilin, Siedep. 183°	7,7046	6,7424	0,8751	106,07

Substanz	V_4	P	D_4^t	M/D	B_0 in Millimetern
Chinolin, Siedep. 234°	7,7179	7,1090	0,9211	139,75	758,6
Nitromethan, Siedep. 101° . . .	7,7038	7,8858	1,0236	59,50	764,7
Nitroäthan, Siedep. 114,5°	7,7058	7,1841	0,9329	80,25	760,7
Jodamylnitrat, Siedep. 147° . . .	8,2964	7,2162	0,8698	153,59	757,8
Acetonitril, Siedep. 81,2°	7,6852	5,4990	0,7155	57,23	757,3
Propionitril, Siedep. 97°	7,7511	5,4380	0,7015	78,28	757,1
Valeronitril, Siedep. 129°	7,6926	5,3245	0,6921	119,70	764,3
Capronitril, Siedep. 154°	7,6692	5,2618	0,6861	141,10	762,1
Schwefelkohlenstoff, Siedep. 46,5°	7,6783	9,3940	1,2234	62,06	766,5
Allylsenföl, Siedep. 151,3°	7,7162	6,7442	0,8740	113,12	764,2
Phenylsenföl, Siedep. 220° . . .	7,6717	7,2100	0,9398	143,40	748,8

Die bereits im vorigen Jahresbericht besprochene Abhandlung von A. Bartoli und E. Stracciati [1]) über die *kritische Temperatur* und das *Molekularvolum* der *Kohlenwasserstoffe* $C_n H_{2n+2}$ des pennsylvanischen *Petroleums* ist gekürzt auch in einem französischen Journal [2]) erschienen.

R. Eötvös [3]) machte auf den Zusammenhang der *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten* mit ihrem *Molekularvolum* aufmerksam, ausgehend von einer bestimmten Formulirung der übereinstimmenden Zustände. Bezeichnet v das Molekularvolum einer Flüssigkeit, d. h. den Mittelwerth desjenigen Raumes, den ein Molekül in derselben einnimmt und u das Molekularvolum des gesättigten Dampfes desselben Körpers, so kann das Verhältniſs v/u für zwei chemisch verschiedene Körper bei entsprechenden Temperaturen T_1 und T_2 den gleichen Werth haben. In diesem Falle sind aber diese Körper in ähnlicher Weise aus ihren Molekülen zusammengesetzt und es besteht die Gleichung: $v_1/u_1 = v_2/u_2$, welcher auch (nach den für die Gasvolumina geltenden Sätzen) die Form

[1]) JB. f. 1885, 158. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 390. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 448 bis 459.

$\frac{v_1\, p_1}{T_1} = \frac{v_2\, p_2}{T_2}$ gegeben werden kann, wenn p_1 und p_2 die
kräfte des gesättigten Dampfes der Körper bei ihren ab
Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. Macht man nunm
Annahme, dafs Körper, welche sich im Zustande ähnlicher
scher Zusammensetzung befinden, auch im mechanischen
ähnlich seien, d. h. in Bezug auf die zwischen ihren entsp
den Theilen wirkenden Kräfte und Energien, so läfst s
Oberflächenspannung mit den Molekular-Energien in Be
bringen, wie Er des Näheren durch mechanische Ableitung
anschaulicht. Er erhielt mittelst dieser Betrachtungen die Gl
$\frac{\mu_1\, L_1}{\alpha_1\, v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2\, L_2}{\alpha_2\, v_2^{2/3}}$, in welcher μ_1 und μ_2 die Molekularge
L_1 und L_2 die latenten Dampfwärmen, sowie α_1 und α_2 di
flächenspannungen bedeuten; hieraus ferner durch einig
formungen sowie auch Differenzirung die Relation: $\frac{d}{dt}$ (
$= \frac{d}{dt} (\alpha_2\, v_2^{2/3})$ und kam Er somit zu dem Satze, dafs der C
$d/dt\,(\alpha\, v^{2/3})$ für alle einfach zusammengesetzten Flüssigkei
gleichen, von der Temperatur unabhängigen Werth besitz
bestätigte Er durch die in folgender Tabelle niedergelegten
für *Aethyläther*, *Aethylenbromür*, *Chloroform*, *Quecksilbe*
Kohlenoxychlorid, *Kohlensäure*, *Schwefelkohlenstoff* und *S*
säure:

für Aethyläther $d/dt\,(\alpha\, v^{2/3})$	von	6	bis	62°	 0,2
„ „	„	62	„	120°	 0,2
„ „	„	120	„	190°	 0,2
„ Aethylenbromür	„	20	„	99°	 0,2
„ „	„	99	„	213°	 0,2
„ Chloroform	„	20	„	60°	 0,2
„ Quecksilbermethyl	„	20	„	99°	 0,2
„ Kohlenstoffoxychlorid	„	3	„	63°	. . . . . . 0,[illegible]
„ Kohlendioxyd	„	3	„	31°	. . . . . . 0,[illegible]
„ Schwefelkohlenstoff	„	22	„	78°	. . . . . . 0,[illegible]
„ Schwefelsäure	„	2	„	60°	. . . . . . 0,[illegible]

Wasser, Alkohol und Fettsäuren bilden eine Ausnahm
der Voraussetzung jedoch, dafs diese Körper bei der Si
peratur unter gewöhnlichem Druck nicht aus einem Aggre

facher Moleküle, sondern aus *Molekülverbindungen* bestehen, untersuchte Er die Werthe des Quotienten d/dt ($\alpha\, v^{2/3}$) für *Wasser*, *Aethylalkohol* und *Essigsäure* bis zu ihren kritischen Temperaturen, wobei Er fand:

für Aethylalkohol C_2H_6O	von	21	bis	78°	0,104
" "	"	78	"	108°	0,136
" "	"	108	"	138°	0,159
" "	"	138	"	168°	0,183
" "	"	168	"	199°	0,202
" "	"	199	"	236°	0,226
" Wasser $(H_2O)_2$	"	3	"	40°	0,159
" "	"	40	"	100°	0,180
" "	"	100	"	150°	0,228
" "	"	150	"	210°	—
" Essigsäure $C_2H_4O_2$	"	21	"	107°	0,132
" "	"	107	"	160°	0,132
" "	"	160	"	230°	0,138

Hiernach besteht allerdings der Aethylalkohol bei seiner *kritischen Temperatur* aus seinem chemischen Molekül, das Wasser besitzt aber noch bei 210° die Formel $(H_2O)_2$, während das Gleiche für die Essigsäure gilt, für deren Formel $(C_2H_4O_2)_2$ der Quotient beim Siedepunkte und darüber hinaus gleich 0,211 wird.

In Fortsetzung Seiner [1]) Versuche über die Beziehungen zwischen den Ausflufsgeschwindigkeiten, den specifischen *Wärmen* und den *Molekular*geschwindigkeiten der *Gase* hat G. de Franchis [2]) folgende Sätze aufgestellt: 1) Bei gleicher Temperatur müssen die Theilchen (*Moleküle*) eines Stoffes oder eines Stoffgemisches die gleiche mittlere lebendige Kraft haben, welches auch der Aggregationszustand oder ihre Masse sein möge. 2) Wenn ein Körper eine plötzliche Volum-, mithin eine *Dichte*veränderung erfährt, ohne dafs der physische Zustand oder die Temperatur sich ändert, so bleibt die lebendige Kraft der *Volum*einheit constant und zwar unter Freiwerden von Wärme oder Arbeit oder Verschwinden derselben, je nachdem die Volumänderung negativ oder positiv ist. 3) Falls ein Körper bei gleicher Temperatur gasförmig oder flüssig sein kann, so wird bei der Verflüssigung eine enorme

[1]) JB. f. 1885, 56. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 165.

Volumabnahme erfolgen, wenn Druck und Temperatur ni sind; hingegen eine kleine oder keine, wenn letztere sehr hoch

D. Clerk[1]) kam, in einer Untersuchung über die Expl homogener *Gasmischungen*[2]), zu folgenden Schlüssen: 1) Di hauptung von Mallard und le Chatellier[2]), dafs die *speci Wärme* der Gase: *Stickstoff* und *Sauerstoff* bei hohen Tempera wachse, ist irrig. 2) Wahrscheinlich findet bei hoher Tempe eine *Dissociation* des Gases (*Steinkohlengas*) statt. 3) Bei Verbrennung findet zunächst heftige Einwirkung statt, welch dann um so schwieriger vor sich geht, je mehr sich der Pr dem Ende nähert.

E. H. Amagat[3]) beschrieb einen *Apparat* zur Messun Zusammendrückbarkeit verdünnter *Gase*, welcher in der angegebenen Quelle durch Zeichnung erläutert ist.

H. B. Dixon[4]) hat, entgegen einem Versuche von Far aus dem Jahre 1826, welcher darthun sollte, dafs über Q silber aufbewahrte *Gase* durch dieses hindurch diffundiren wiesen, dafs eine solche Diffusion keineswegs statthabe. Er u suchte im Jahre 1886 fünf Röhren, von welchen zwei *Kn* aus dem Jahre 1877, zwei andere *Cyangas* aus dem Jahre und die fünfte *schweflige Säure* aus dem Jahre 1880 enthielt, dafs es ihm gelang, darin neben diesen Gasen Luft nachzuwe sie hatten sich völlig unversehrt erhalten.

Aus einer längeren Abhandlung von C. Bohr[5]) übe Abweichungen des *Sauerstoffs* vom Boyle-Mariotte'schen setz sind folgende Schlufsfolgerungen zu vermerken: 1) Bei Temperatur von 11 bis 14° findet eine solche Abweichung und zwar kann dann die Abhängigkeit zwischen Volum und I für einen Werth des letzteren, der gröfser als 0,70 mm ist nähernd durch die Formel $(p + 0{,}109)\, v = k$ ausgedrückt we während diejenige für Werthe von Drucken, die kleiner als 0, sind, lautet: $(p + 0{,}070)\, v = k$. 2) Sinkt der Druck unte 0,7 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsänderung

[1]) Chem. News 53, 207. — [2]) Siehe Mallard und le Chatellie f. 1880, 138; f. 1883, 151 f. — [3]) Dingl. pol. J. 262, 115 nach Revue indus 1886, 253. — [4]) Chem. News 54, 227. — [5]) Ann. Phys. [2] 27, 459 b

welcher er wieder in die ursprüngliche Zustandsform durch Druckerhöhung bis oberhalb 0,7 mm überführt werden kann.

O. Schumann[1]) folgerte aus Versuchen mit einer Capillare, in welche Quecksilber bis zu bestimmten Marken eingelassen und die, nach Entfernung des letzteren, auf 0,02 mm ausgepumpt wurde, wonach das Quecksilber wiederum, und zwar unter gewöhnlichem Luftdruck, in die Röhre kam, dafs die *Adsorption der Luft* auf *Glas* kleiner als in einer Dicke von 0,000007 cm erfolgt. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit demjenigen Bunsens[2]), welcher die Dicke der an Glas adsorbirten *Kohlensäure* zu 0,000005 cm fand. Auch *schweflige Säure* adsorbirt sich nach Ihm (Schumann) in der gleichen Weise auf Glas. Da nach O. E. Meyer[3]) der Molekulardurchmesser etwa 0,000000005 cm, so ist in Folge dessen die Höhe der adsorbirten Gasschicht immerhin noch tausendmal grösser als dieser.

In Fortsetzung Seiner[4]) Untersuchungen über die *Viscosität* (den *Reibungscoefficienten*) der *Luft* hat S. W. Hollmann[5]) gefunden, dafs, wenn η den Reibungscoefficienten und t die Temperatur bezeichnet, man für trockene Luft zwischen 0 und 100° setzen kann: $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0{,}002751 t + 0{,}00000034 t^2$. Für *Kohlensäure* fand Er ferner $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0{,}003725 t - 0{,}00000264 t^2 + 0{,}00000000417 t^3$ und zwar zwischen den Grenzen 0 und 224°. Aus den Gesammtresultaten folgerte Er im Uebrigen, dafs die Veränderung in der Viscosität der *Gase* mit der Temperatur nicht proportional ist weder der Quadratwurzel noch irgend einer numerischen Potenz der absoluten Temperatur. Der Reibungscoefficient sowohl von trockener Luft als Kohlensäure wächst mit steigender Temperatur zu einer Gröfse, welche indefs mit der Temperatur sich ändert und um so kleiner wird, je höher diese ansteigt. Es ist daher das Verhältnifs $\eta_t : \eta_0$ nicht, nach Maxwell[6]), der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 91. — [2]) In der JB. f. 1883, 76 f. ausgezogenen Abhandlung. — [3]) Siehe dessen Werk: Theorie der Gase, auch Thomson, JB. f. 1884, 37, woselbst es Z. 15 v. u. heifsen mufs 1/100 000 000 cm, sowie Z. 14 v. u. 1/10000000 mm; ferner Exner, JB. f. 1885, 35 ff. — [4]) JB. f. 1877, 67. — [5]) Phil. Mag. [5] 21, 199 bis 222. — [6]) Vgl. die JB. f. 1877, 67 erwähnte Formel.

H. Tomlinson[1]) hat die *Viscosität* der Luft zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Er bediente sich dazu der Tensionsschwingungen von Cylindern und Kugeln, welche vertical von einem horizontal gestellten Balken herabhingen und in einem genügend weiten, luftdicht abgeschlossenen Raume schwingen konnten. Der Viscositätscoefficient wurde erhalten mittelst der Beobachtungen über die Verminderung der Weite von Schwingungen, indem Vorsorge getroffen wurde, daſs die Schwingungsperiode die gleiche blieb, ob die Kugeln oder die Cylinder schwangen. Der Werth wurde sodann vom logarithmischen Decrement abgeleitet. Das Resultat war folgendes:

Länge in Centimetern	Durchmesser in Centimetern	Schwingungsperiode in Secunden	Temperatur der Luft in Graden	Coefficient der Viscosität der Luft
		Cylinder		
60,875	2,5636	6,8373	12,02	0,00018171
60,885	0,9636	7,0590	14,63	0,00018122
60,875	2,5636	3,0198	11,69	0,00018024
53,175	2,5636	2,9994	10,64	0,00017845
		Kugeln		
	6,364	2,8801	9,35	0,00017820

Da nun nach Maxwell der Viscositätscoefficient der Luft unabhängig vom Druck und der absoluten Temperatur direct proportional ist, so erhält man aus den obigen Zahlen für 0° den Mittelwerth 0,00017296 und es wird die Formel für μ_t, den Viscositätscoefficienten der Luft bei der Temperatur t^0, deshalb $\mu_t = 0{,}00017296\,(1 + t/273)$. — Aus einer anderen Untersuchung[2]), in welcher ein hohler, zwei Fuſs langer Cylinder von $1/_2$ Fuſs Durchmesser benutzt wurde, leitete Er für μ bei 12,650° den Mittelwerth 0,00017746 ab.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 40. — [2]) Daselbst 41, 315.

Aus einer wesentlich physikalisch-theoretischen Abhandlung von J. Stephan[1]) über *Capillarität* und *Verdampfung* sei hier nur das Ergebnifs hervorgehoben, wonach der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den *Molekülen* einer *Flüssigkeit* eine sehr kleine Gröfse gegenüber den beobachteten Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molekül ausgeübten Kräfte dennoch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine grofse Zahl von Molekülen erstreckt. Nimmt man nun an, dafs solche anziehende Kräfte zwischen den unmittelbar an einander liegenden oder sich berührenden Molekülen ausgeübt werden, so kann man sagen, dafs im *Inneren* der Flüssigkeit jedes Molekül an eine gewisse Anzahl Nachbarmoleküle gebunden ist, die im Mittel doppelt so grofs ist, als für ein Molekül an der *Oberfläche*. Wird dasselbe aus dem Inneren an die Oberfläche gerissen, so wird also die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen sein und zwar (wie sich ergiebt) die gleiche Anzahl, mithin dieselbe Arbeit zu leisten sein, als nöthig, um ein Molekül gänzlich von der Oberfläche herauszuziehen, also in Dampf zu verwandeln. Hiernach ergiebt sich eine einfache Beziehung zwischen Capillarität und Verdampfung.

W. Müller-Erzbach[2]) untersuchte die Abnahme der *Absorptionskraft* von festen Körpern für *Dämpfe* bei zunehmender Entfernung, und zwar zunächst für *Wasserdampf* durch *Thonerde*. Diese war sorgfältig durch Erhitzen bis zur stärksten Rothgluth von Hydratwasser befreit, wodurch sie allerdings schwächer als eine bei niederer Temperatur bereitete absorbirte, aber doch noch so stark, dafs sie 5 Proc. des absorbirten Wassers in einer ganz trockenen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur zurückhielt. Um dieses Wasser gänzlich zu entfernen, wurde anfangs bei niederer, später bei höherer Temperatur derart operirt, dafs eine Chlorcalciumkugel im constanten Abstande von der Thonerde aufgestellt wurde. Aus den Gewichtsverlusten in gleichen Zeiten und nach den Dampfspannungen des unverbundenen Wassers

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 655 bis 665. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 684; vgl. JB. f. 1885, 74.

liefsen sich dann die relativen Spannungen des absorbirten W
berechnen. Angenommen wurde ferner, dafs das absorbirte W
an der Oberfläche der Thonerde liege und dafs in Folge d
dem Procentgehalt an diesem proportional die Dicke der ein
Schichten angesehen werden kann. Zur Auffindung eines
mafses für die Absorption diente folgende Betrachtung:
man sich die Gewichtseinheit des ungebundenen Wassers von
bestimmten Temperatur so weit abgekühlt, bis es durch Abkü
die Dampfspannung in gleichem Grade verringert hat, wie es
Absorption bei der Anfangstemperatur geschieht, so erhält
aus der Temperatur-Differenz diejenige Zahl von *Wärmeein*
welche auf das Wasser die gleiche Wirkung ausübt, wie di
sorption und deshalb als gleichwerthig betrachtet werden
Es erweist sich thatsächlich die *Dampfspannung* als eine
mäfsige Function der nach der Entfernung veränderliche
ziehung sowohl wie der Temperatur, weshalb es principiell zu
erscheint, den Unterschied in der Anziehung mit dem dur
Temperatur bedingten in der potentiellen Energie zu vergle
In der folgenden Tabelle sind die Exponenten für die Verhä
der Entfernungen (e) und der Calorien aus den Tempera
(t = der Versuchstemperatur, t_1 und t_2 = der die Spa
vermindernden Abkühlungs-Temperatur) nach der F
$(t - t_1)/(t - t_2) = (e_2/e_1)^x$ berechnet und in der letzten Ve
reihe gegeben.

Mit Ausnahme der letzteren stimmen die gefundenen Exp
ten ziemlich vollständig mit einander überein, so dafs man
constant ansehen kann. Aehnliche, um die Zahl 2 schwan
Constanten wurden in anderen Versuchsreihen erhalten, bei w
Er eine Thonerde benutzte, welche im Vergleich zu der ob
wähnten die $1^1/_2$fache Menge des absorbirten Wassers bei ge
licher Temperatur zurückhielt. Ferner ergaben sich für
Absorptionsmittel (*Kobaltoxyd*, *Holzkohle*) ähnliche Const
wonach man zu schliefsen berechtigt ist, dafs die Stärk
Adhäsion des *Wasserdampfes* an feste Körper dem Quadra
Entfernung umgekehrt proportional ist.

Mittlerer Procentgehalt der Schichten	Entfernung der Schichten	Mittlere Temperatur	Relative Spannung	Calorien	Exponenten der Entfernungsverhältnisse
22,7	1	12,6°	0,67	3,0	für die 1. und 15. Schicht 1,7
18,7	0,82	15,1°	0,64	3,36	„ „ 2. „ 15. „ 1,9
16	0,705	15,9°	0,61	3,8	„ „ 3. „ 15. „ 2,0
14	0,615	16°	0,46	5,8	„ „ 4. „ 15. „ 1,87
11,8	0,52	18,1°	0,34	8,1	„ „ 5. „ 15. „ 1,85
10	0,44	17,6°	0,28	9,4	„ „ 6. „ 15. „ 2,1
9	0,39	16°	0,19	11,7	„ „ 7. „ 15. „ 2,1
8,3	0,366	15,8°	0,10	15,8	„ „ 8. „ 15. „ 1,8
8,1	0,36	13°	0,09	16,3	„ „ 9. „ 15. „ 1,85
7,3	0,32	13,1°	0,05	19,4	„ „ 10. „ 15. „ 1,9
7,1	0,31	12,1°	0,044	20,1	„ „ 11. „ 15. „ 1,9
6,5	0,29	12,8°	0,019	24,1	„ „ 12. „ 15. „ 1,8
6	0,266	12,1°	0,012	26,4	„ „ 13. „ 15. „ 2,4
5,67	0,25	11,7°	0,007	29,7	„ „ 14. „ 15. „ 3,3
5,4	0,239	11,8°	0,002	34,2	

Derselbe[1]) führte des Näheren aus, dafs, wenn man auch nach den bekannten Thatsachen annehmen müsse, dafs die Menge eines durch einen festen Körper absorbirten Stoffes (*Dampf*, *Gas*) mit zunehmender Erwärmung desselben abnehmen könne, dennoch die Stärke der *Absorptionskraft* (Anziehungskraft) des absorbirenden Stoffes für die gleiche Entfernung die gleiche bleibe, also *unabhängig von der Temperatur* sei. Auch dieser Satz wurde an der Absorption des *Wasserdampfes* durch *Thonerde* geprüft und wurden zu dem Ende die Calorien gemessen, welchen die Adhäsion des Dampfes entsprach, wobei sich allerdings ergab, dafs in dem Mafse, als zugleich mit dem Wasser die Thonerde erwärmt wurde, die absorbirende Kraft einerseits, wie die adhärirende andererseits sich

[1]) Exner's Rep. Phys. 22, 538 bis 546.

verminderte, also die gegenseitige Anziehungskraft die g
blieb. Bei constanter Wärmecapacität des gesammten S
ist also auch die chemische Energie constant, wie folgende T
lehrt:

Mittlerer Procentgehalt an absorbirt. Wasser	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	U s C
14,3	16,9°	0,457	5,8	59,1°	0,577	5,65	+
10,0	17,6°	0,28	9,4	41,3°	0,34	9,55	-
8,2	15,9°	0,13	14,1	48,5°	0,20	15,9	-
7,7	14,4°	0,07	17,85	43,6°	0,105	18,8	-
6,8	12,2°	0,031	22,25	46,7°	0,06	22,9	-

Die Calorien sind nach der specifischen Wärme des
= 0,502 berechnet, da das absorbirte Wasser meistens a
anzusehen ist; die Unterschiede derselben für gewöhnlich
höhere Temperatur sind demnach bald positiv, bald negat
Uebrigen aber sehr gering. Um diese gefundene Unabhäng
der *Affinität* des Wasserdampfes zu festen Körpern vo
Temperatur näher zu untersuchen, experimentirte Er mit *Hy*
der *Sulfate* von *Zink*, *Magnesium*, *Eisen*, *Nickel* und *K*
wobei Er die Wiedemann'schen[1]) Resultate benutzte.
Untersuchungen indefs, wie auch diejenigen mit *Salzlösung*
gaben keine sicheren Resultate, obschon sie umgekehrt auch
gegen Seine Hypothese sprachen; man kann also nur mit W
scheinlichkeit behaupten, dass die Affinität des Wassers zum
in den Salzhydraten unabhängig von der Temperatur sei.

W. Ramsay und S. Young[2]) brachten eine Entge
gegen die Angriffe von Kahlbaum[3]), Ihre[4]) Methode der Me

[1]) JB. f. 1874, 104 f. — [2]) Ber. 1886, 69. — [3]) JB. f. 1875, 1
[4]) Daselbst 150; siehe auch JB. f. 1884, 181.

der *Dampfspannkraft* betreffend. Sie gaben darin eine Tabelle, welche die Dampfspannungen der *Essigsäure* enthält und darlegte, daſs Ihre (dynamische[1]) Methode mit der von Kahlbaum verwendeten statischen übereinstimmende Resultate erziele. — Zur weiteren Beweisführung beschrieben Sie[1]) ausführlich einen Versuch mit *Buttersäure*, welcher Ihre Behauptung bekräftigte. Sie construirten dazu einen besonderen *Apparat*; aus den gefundenen Zahlen berechneten Sie folgende Dampfdrucke von 10 zu 10 Graden:

Temperaturgrad	Druck Millimeter	Temperaturgrad	Druck Millimeter	Temperaturgrad	Druck Millimeter
50	5,2	90	44,5	130	241,5
60	9,5	100	73,1	140	345,7
70	16,3	110	110,2	150	488,5
80	27,5	120	164,3	160	676,3
				163,7 (Siedep.)	760,1

Eine Abhandlung von R. von Helmholtz[2]) über *Dämpfe* und Nebel, sowie von E. Warburg[3]) über den Druck des gesättigten *Dampfes* hat lediglich physikalisches Interesse. — Zu beiden Abhandlungen machte P. Duhem[4]) eine Bemerkung.

G. W. A. Kahlbaum[5]) hat einen *Apparat* für *Tensionsbestimmungen* von *Dämpfen* beschrieben und durch Zeichnung erläutert.

Aus einer längeren Abhandlung von W. Fischer[6]) „über die Tension der über flüssiger und der über fester Substanz gesättigten *Dämpfe*“, welche an *Wasser* (resp. *Eis*) sowie flüssigem und festem *Benzol* ausgeführt wurden, sind folgende Resultate hervorzuheben: Die Curve der *Dampfdrucke* über Eis resp. festem

[1]) Vgl. Schumann, JB. f. 1885, 150. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 508. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 394. — [4]) Compt. rend. 103, 1008. — [5]) Ber. 1886, 2954. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 400 bis 432.

Benzol ist nicht identisch mit derjenigen über Wasse
flüssigem Benzol; erstere liegt durchweg tiefer als letztere.
besitzt der gesättigte Dampf über Eis von 0° dieselbe
wie über Wasser von 0°, während der gesättigte Dam
festem Benzol bei 5,3° eine andere Tension hat, als d
über flüssigem Benzol der gleichen Temperatur (sein
starrungspunkte). Bei der Berechnung der Versuche,
Einzelnheiten im Original nachzusehen sind, fand sich, d
Druck, angesichts der geringen in Betracht kom
Temperaturintervalle, dargestellt werden könne durc
Function zweiten Grades: $p = a + bt + ct^2$. Wenn E
zur Berechnung der Constanten für überkaltetes Wasser di
peraturen resp. $t = 0^0, = -7{,}4^0$ sowie $= + 4{,}13^0$ mit d
sprechenden Drucke zu $p = 4{,}63$ mm, $= 2{,}77$ mm und $=$ 6
wählte, so erhielt Er für die Constanten bestimmte G
gemäfs der Gleichung: $p = 4{,}63 + 0{,}33402t + 0{,}01117$
Constanten der Drucke über Eis wurden aus den
$t = 0$, $p = 4{,}63$; $t = -5{,}50$, $p = 2{,}94$; $t = -8{,}20$, p
berechnet, wonach die entsprechende Gleichung lautete:
$4{,}63 + 0{,}3692t + 0{,}01127t^2$. Das schon vermerkte Er
dafs die Dampfspannung über Eis von 0° mit der über
von 0° identisch ist, führte auch zu der Folgerung, d
Verdampfungswärme des *Eises* bei 0° gleich ist der
der Verdampfungswärme des Wassers von 0° und der *S
wärme* des Eises. — Das zu Seinen Versuchen dienende
war durch Auskrystallisiren und Rectificiren der festen
gereinigt. Der Schmelzpunkt desselben ergab sich zu 5,30
die Constanten a, b, c nach obiger Gleichung fand Er n
der Methode der kleinsten Quadrate für festes Benzol die
$a = 24{,}985$, $b = 1{,}6856$ und $c = 0{,}031339$, so dafs die Gle
der entsprechenden Curve lautete: $P = 24{,}985 + 1{,}68$
$0{,}031339t^2$; für den flüssigen Kohlenwasserstoff fand sich
$26{,}40 + 1{,}4295t + 0{,}04505t^2$. Das Ergebnifs der Versuc
oben bereits angeführt; ferner bestimmte Er die *Schmelzwär*
sowie berechnete die *Verdampfungswärme* (r) des flüssigen B
und zwar letztere mittelst einer Gleichung (1), wonach $r =$

+ 0,244 . 5,3 — 0,4 . 5,3 = 108,17 cal. sich erwies. Für die Bestimmung der Schmelzwärme benutzte Er die *specifische Wärme* sowohl des flüssigen ($=c$) als auch des festen Kohlenwasserstoffs ($=c'$), welche waren: $c = 0{,}3102 + 0{,}002168t$ und $c' = 0{,}319$ cal. Hierdurch ergab sich: $q = 30{,}085$ cal. — Die Verdampfungswärme des *festen Benzols* (R) kann also nicht, analog derjenigen des Eises, gleich der Summe der Verdampfungswärme des flüssigen Benzols und der Schmelzwärme des festen Benzols gesetzt werden; vielmehr wurde gefunden: $R = r + q - 1{,}5$ cal.; demnach $R =$ 136,7 cal. bei 5,3°.

W. W. J. Nicol[1]) mafs die *Dampfdrucke* des aus *Salzlösungen* aufsteigenden *Wasserdampfes.* Er bediente sich dazu einer Methode, wonach eine Flasche von ungefähr 200 ccm Inhalt verwendet wurde, die mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden war, welcher letztere mit einem Dreiweghahn und einem Luftbehälter communicirte, der mit der Wasserpumpe und der Barometerscala in Verbindung stand; in den Hals des Kolbens ragte ein Thermometer. Für die Versuche brachte Er in den letzteren 50 g Zink und 60 ccm Wasser, sodann $^1/_{30}$ vom Molekulargewichte des letzteren an Salz (in Grammen), um derart eine Lösung von fast molekularer Stärke zu erhalten, da $^{60}/_{1800} = {^1/_{30}}$ sind. Es wurde sodann der Kolben auf einen metallenen Ring gesetzt, der ganze Apparat zusammengesetzt und erhitzt. Sobald die Lösung kochte, liefs Er den Druck langsam steigen, bis das Thermometer 70° anzeigte, wonach der Thermometerstand abgelesen wurde. Zur Controle verminderte Er nunmehr wiederum langsam den Druck, brachte von Neuem Quecksilber ins Barometerrohr und steigerte damit denselben, bis wieder das Thermometer 70° zeigte. Das Mittel aus diesen Controlbestimmungen ergab das Resultat und wurden sodann gleiche Operationen in Intervallen von fünf Graden bis zu 95° vorgenommen. Später wurden noch viermal die Gesammtbestimmungen wiederholt, so dafs die in folgenden Tabellen niedergelegten Beobachtungen das Mittel aus vier Versuchen sind. Was insbesondere das eingelegte *Zink* betraf, so ergab es

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 502.

sich, dafs dasselbe nur durch die stärksten Lösungen von *K* und *Natriumnitrat* bei höherer Temperatur, sonst aber in Falle angegriffen wurde. Aus diesen Nitraten entban Ammoniak; im Uebrigen wurden nur noch *Chlorkaliu* *Chlornatrium* untersucht. Von den folgenden Tabellen gi eine den Dampfdruck von reinem Wasser (über Zink erhit andere den Werth $\frac{p - p'}{n}$, in welchem p den Dampfdru reines Wasser (aus Tabelle I. ersichtlich), p' denjenig Wasserdampfes der Salzlösungen bei Gegenwart von molekülen auf 100 Wassermoleküle bezeichnet.

I.

Dampfdrucke von reinem Wasser.

t^0	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0
Regnault	233,3	288,8	354,9	433,2	525,5
Nicol	228,3	283,2	349,4	428,3	521,4
Differenz	5,0	5,6	5,5	4,9	4,1

II. III.

n Chlorkalium, $100\,H_2O$ $\frac{p-p'}{n}$. n Chlornatrium, 100 H

n	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0	95^0	n	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0
2	3,80	4,80	6,10	7,35	8,70	11,15	2	4,25	5,40	6,85	8,20	10,2
4	4,15	5,13	6,28	7,75	9,35	11,50	4	4,50	5,63	7,00	8,45	10,2
6	4,22	5,20	6,48	7,93	9,63	11,77	5	4,52	5,70	7,04	8,60	10,5
8	4,31	5,34	6,65	8,11	9,84	11,89	6	4,73	5,90	7,25	8,75	10,5
10	4,43	5,47	6,75	8,22	9,97	12,07	8	4,88	6,08	7,49	9,10	11,0
							10	5,04	6,24	7,66	9,31	11,2

IV. V.

n salpeters. Kalium, $100\,H_2O$ $\frac{p-p'}{n}$. n salpeters. Natrium, $100\,H_2O$.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
1	3,90	5,20	6,80	7,80	9,40	11,10
2	3,75	4,85	6,10	7,50	9,10	10,60
3	3,33	4,20	5,23	6,57	8,00	9,77
4	3,35	4,18	5,20	6,50	7,93	9,75
5	3,16	4,04	5,00	6,16	7,58	9,30
10	2,73	3,46	4,30	5,37	6,62	8,13
15	2,43	3,08	3,86	4,79	5,91	7,25
20	2,25	2,84	3,57	4,42	5,47	6,71
25	2,05	2,63	3,30	4,08	5,01	6,16

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	4,25	5,45	6,65	8,10	9,85	11,90
4	4,03	4,90	6,05	7,48	9,00	11,03
5	3,96	4,92	6,14	7,48	9,12	11,16
6	3,82	4,77	6,02	7,35	8,98	10,92
8	3,84	4,74	5,86	7,18	8,75	10,70
10	3,67	4,58	5,67	6,97	8,49	10,33
15	3,45	4,28	5,30	6,50	7,95	9,65
20	3,29	4,05	4,97	6,14	7,47	9,06
25	3,07	3,79	4,69	5,77	7,05	8,52

Ferner wurde das Verhalten der obigen Salzlösungen von der gleichen Stärke bei verschiedenen Temperaturen näher untersucht und zu dem Ende der Ausdruck $\frac{p-p'}{n \cdot p} \cdot 10000$ berechnet resp. bestimmt. Die Lösung von Chlorkalium zeigte sich dabei als ziemlich abhängig von der Temperatur, sie ergab für

$n =$	2	4	6	8	10
$\frac{p-p'}{n \cdot p} \cdot 10000 =$	172 ± 5	181 ± 2	185 ± 2	189 ± 2	193 ± 1;

Chlornatrium, salpetersaures Natrium und salpetersaures Kalium ergaben dagegen folgende Werthe:

VI.

$\frac{p-p'}{n \cdot p} \cdot 10\,000$ für n Chlornatrium, $100\,H_2O$.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	186	191	196	191	196	195
4	197	192	200	197	196	199
5	198	201	202	201	202	201
6	207	208	208	204	203	203
8	214	215	214	214	212	212
10	221	220	219	217	216	216

VII. $\frac{p-p'}{n.p} \cdot 10000$ VIII.

n salpeters. Natrium, 100 H_2O — *n* salpeters. Kalium, 100 H

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°	*n*	70°	75°	80°	85°	90
2	186	193	190	189	189	189	1	171	184	195	182	18
4	176	173	173	175	173	175	2	164	171	175	173	175
5	174	174	176	175	175	177	3	146	148	150	153	153
6	167	168	172	172	172	173	4	147	147	149	152	152
8	168	167	167	168	168	170	5	138	143	143	144	145
10	161	162	162	163	163	164	10	120	122	123	125	127
15	151	151	152	152	153	153	15	107	109	111	112	113
20	144	143	142	143	143	144	20	99	100	102	103	105
25	135	134	134	135	135	135	25	90	93	95	95	96

Diese Resultate stehen im Allgemeinen in Uebereinstim mit den Untersuchungen von Tammann[1]). Der von Letz geprüfte Werth $T - T_1$ ist gleich $p - p'$, das obige n (Gr Molekül) ist gleich $\frac{m}{a}$, resp. auf Wasser bezogen gleicl wenn m = dem Gewichtstheil in Grammen (nach Tammanı a = dem Molekulargewicht ist. Um daher die Formel des Letz $\frac{T - T_1}{T.m} \cdot 1000$ in die obige $\frac{p-p'}{n.p} \cdot 10000$ umzuwandeln, ha zu setzen: $\frac{T - T_1 . 1000}{T.m} \cdot \frac{a}{18} \cdot 10$, welches in der That $\frac{p-p'}{n.p} \cdot 10000$ ist. Derart verglichen, fand Nicol die mann'schen Werthe der relativen *molekularen Spann erniedrigungen* ziemlich gleichmäfsig wieder. Als weitere gebnifs obiger Untersuchungen stellte sich sodann heraus 1) das Wachsthum der Concentration bei constanter Temp für *Chlornatrium* und (obschon weniger markirt) für *kalium* gleichfalls ein Wachsthum von $p - p'$ für jedes molekül zur Folge hatte, während das Umgekehrte für *Nat*

---

1) JB. f. 1885, 93 ff.

und *Kaliumnitrat* stattfand. 2) Bei constanter Concentration verminderte steigende Temperatur für Chlornatrium die Spannkraftserniedrigung; für Chlorkalium blieb sie constant, während sie für Natrium- und Kaliumnitrat wuchs. 3) Wenn sowohl Temperatur als Concentration wachsen, so theilen sich die Salze in ähnlicher Weise: Verminderung der Spannkraftserniedrigung für Chlorkalium und Chlornatrium, geringe oder keine für Natriumnitrat und endlich merkliches Wachsthum für Kaliumnitrat. — Zum Schluſs erörterte Nicol noch einige Beziehungen zwischen Temperatur und Löslichkeit, welche indeſs hier übergangen werden können.

W. Ramsay und S. Young[1]) maſsen die *Dampfdrucke* von *Brom* und *Jod* sowie auch *Monochlorjod* und zwar derart, daſs Sie um die Thermometerkugel des Apparats Asbest wickelten, sowie zwischen dem Destillationsapparat und dem Manometer eine mit festem Natriumamalgam gefüllte Röhre brachten. Zugleich bestimmten Sie auch die *Schmelz*- und *Siedepunkte* von Brom und Jod angesichts der hierin sehr abweichenden Angaben der Lehrbücher. Sie fanden den Schmelzpunkt von reinem Brom, das über Bromkalium gekocht hatte (zur Entfernung des Chlors) und dann destillirt war, zwischen —7,0 und —7,45°; den Siedepunkt desselben, je nachdem es über Schwefelsäure resp. Phosphorsäure getrocknet war, bei 57,65° (unter 749,8 mm) resp. 58,85° (unter 755,8 mm). Von den für die Dampfdrucke gefundenen Zahlen mögen folgende hier Platz finden:

Temperatur	Druck	Temperatur (flüssig)	Druck
fest —9,68°	35,55 mm	—5,04°	50,9 mm
„ —8,65	40,05	—2,63	57,9
„ —7,25	45,55	—0,31	65,25
flüssig*) —9,88	38,55	+10,4	111,8
„ —6,90	46,35	28,55	251,0
		47,65	518,2

*) Ueberschmolzen.

[1]) Chem. Soc. J. 49, 453.

Indeſs wurde die Probe vom Siedepunkt 58,85° nunm Natronhydrat verdampft, das entstehende Bromat durc zersetzt, das wiedergewonnene Brom mit Kaliumdichrom verdünnter Schwefelsäure (zur Zerstörung von organisch stanz) destillirt, sodann mit Bromkalium digerirt und endli Schwefelsäure getrocknet, wonach es bei 58,65° (unter 7 siedete. Eine dritte Probe Brom wurde lediglich wie P mit Bromkalium, jedoch durch Digestion über Nacht, ge sowie nach dem Schütteln mit Schwefelsäure destillirt u lich wieder über letzterer getrocknet. Diese zeigte den punkt 58,6° (unter 754,4 mm) resp. 58,75° unter Atmosphäre mit ihr wurden unter Anderem auch Dampfdrucke bei Temperatur gemessen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	D
34,4°	315,05 mm	45,50°	478,2 mm	54,1°	63
37,44	357,0	48,7	540,5	56,0	68
41,85	418,6	50,2	567,3		

Sodann berechneten Sie das Verhältniſs der absoluten raturen von (flüssigem und festem) Brom zu Wasser unt gleichen Druck, resp. den Werth von c in der Formel $R' =$ $c\ (t' - t)$[1]), in welchem c für flüssiges Brom = 0,0005 festes = 0,00114 ist. Sie fanden diesen Werth = Const. *Jod* wurden folgende Dampfdrucke gefunden:

1) Fest.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	D
58,1°	4,9 mm	80,4°	15,15 mm	96,8°	37,
64,5	6,05	86,0	21,25	102,7	50,
66,3	6,25	91,8	28,95	105,7	59,
75,2	11,5	91,9	29,6	113,8	87,

[1]) Dieser JB.: Ramsay und Young, Thermochemie.

2) Flüssig.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
114,1°	89,8 mm	125,5°	135,8 mm	174,5°	575,3 mm
114,9	93,55	127,1	142,9	177,6	630,3
117,8	103,0	166,6	475,0	180,75	680,5
120,4	113,4	169,4	505,5	186,4	764,2
123,15	124,5	171,7	535,6		

Der Schmelzpunkt des verwendeten Jods war 113,8 bis 114,1° resp. 114,2°, der Siedepunkt 184,35° unter 760 mm. Auch bei diesem Körper wurde das Verhältniſs der absoluten Temperatur in flüssigem und festem Zustande zu Wasser berechnet, wonach dasselbe wie für Brom beim Erstarrungspunkt (—7,0 bis —8,4°), so auch für Jod beim Schmelzpunkt (114,3°) convergirte. Der Werth von *c* war deshalb ebenfalls = Const.; er betrug für flüssiges Jod + 0,0003986, für festes — 0,000407. — *Monochlorjod* zersetzt sich beim Erhitzen, infolge dessen die Curven der Dampfdrucke sehr unregelmäſsig verlaufen. Den Werth von *c* (in obiger Formel) fanden Sie für den festen Körper positiv, für den flüssigen negativ.

Aus einer gröſseren Abhandlung von J. D. van der Plaats [1]) über die Tension des *Quecksilber*dampfs [2]) und Verdunsten des Quecksilbers in trockener *Luft*, *Stickstoff* und *Kohlensäure* seien folgende Schluſsfolgerungen hervorgehoben: In die letzteren Gase verdunstet das Quecksilber bei 0° zu 55 mg per ccm, bei 10° zu 90 ccm, bei 20° zu 145 ccm. Nimmt man als Dichte des gesättigten Quecksilberdampfs bei gewöhnlicher Temperatur die Zahl 100 an (H = 1), so ist die Tension desselben in Luft, Stickstoff und Kohlensäure bei 0° = 0,0047 mm, bei 10° 0,008 mm und bei 20° 0,013 mm. Zur Bestimmung des in die Gase verdunsteten Quecksilbers kam Gold zur Verwendung, mit welchem theils nach der Ausfällung aus käuflichem Metall (die Fällung geschah

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 149 bis 181. — [2]) JB. f. 1885, 151 f.

zweimal, einmal mit Oxalsäure und sodann, nach dem W
auflösen mit Schwefligsäure) Bimsstein imprägnirt wurde (
Einlegen in die Lösung und nachfolgendes Erhitzen auf
gluth) und das anderntheils in Gestalt dünner Blättcher
Absorption diente. Diese kamen zusammt dem vergol
Bimsstein, dem in gleicher Art vergoldeter Asbest inni
gemischt war, in ein Rohr, das sodann an beiden Enden
gezogen wurde und durch welches die in einem beson
Apparate mit Quecksilber geschwängerten Gase hindurchgi
Letztere wurden natürlich in geeigneter Weise getrockne
gereinigt.

Die Abhandlung von W. Ramsay und S. Young[1]) üb
Dampfspannungen des *Quecksilbers* ist bereits früher[2]) bespr

Berthelot und André[3]) untersuchten die Tensio
trockenen *Ammoniumdicarbonats* und die Zersetzung dessel
Lösung. Sie fanden, dafs seine *Dissociationstension* in der
meterleere eine sehr geringe sei, auch bei Gegenwart von
Kohlensäure oder Ammoniak. Sie betrug etwa 1 mm selbst
mehreren Tagen. Bei Gegenwart von einigen Tropfen V
zeigte sich bei 18° sogleich eine Tension von 8,4 mm, na
Stunden von 61 mm und blieb sodann constant, nachdem si
Temperatur etwas verringert hatte, um 59,5 mm herum. F
Sie sodann dem feuchten Salz nur ein wenig mehr V
hinzu, so wurde sogleich eine Tension von 67,8 mm ver
nach 24 Stunden betrug sie 122,3 mm, ohne constant zu w
so dafs nach drei Tagen eine Spannung von 135,0 mm eintrat
genau zu erfahren, wie viel von einer gegebenen Menge tro
Substanz sich durch Zuführung trockener Luft überhaupt zer
könne, leiteten Sie diese durch ein U-Rohr, in welchem je
befand. Auf die Art erhielten Sie nur Spuren von Kohle
und Ammoniak und zwar verloren 0,9665 g während drei St
mittelst 4 Liter Luft nur 0,00025 g NH_3 und 0,00064 g CO_2,
Verluste indefs dem in dem Salze occludirten Wasser zuge

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 37. — [2]) JB. f. 1885, 151 f.; lies daselbst
in der zweiten Spalte der Tabelle statt 381,81 mm 381,18 mm. — [3])
rend. **103**, 665.

ben werden müssen, welches 0,00505 g betrug. Analoge Resultate erhielten Sie durch Einwirkung von Kohlensäure statt Luft auf das Dicarbonat; wodurch in der That gezeigt ist, dafs letzteres nur bei Gegenwart von Wasser sich wirklich dissociirt, obschon ohne dasselbe eine, indefs minimale Tension sich zeigt. Im Uebrigen ist noch zu bemerken, dafs die Dissociation durch Wasser die Gase, Kohlensäure und Ammoniak, nicht in äquivalenter Menge erzeugt, sondern je nach den Bedingungen, in welchen das Wasser wirkt (ob innerhalb des Salzes, ob für sich in Dampfform), in verschiedenen Antheilen.

K. Jahn[1]) hat die *Dampfspannungen* von Lösungen einiger *organischen Verbindungen* dadurch gemessen, dafs er diese mittelst Druckverminderung bei Zimmertemperatur (in einem Bade von Aether-, Methyl- wie Aethylalkohol- und Wasserdampf) zur Verflüchtigung brachte. Folgende Tabellen geben die Resultate, in welchen p die Spannung des Wasserdampfs und π die gefundene Depression bedeutet.

	Molekulargewicht	Procentgehalt der Lösung	p 18 mm π	p 40 mm π	p 180 mm π	p 300 mm π	p 725 mm π
			I. Versuchsreihe.				
Carbamid	60	6	1,69	2,88	5,39	9,08	17,24
Oxalsäure	90	9	1,54	2,94	5,37	7,40	18,62
Weinsäure	150	15	1,42	2,84	5,76	8,05	17,67
Glucose	180	18	1,88	—	5,82	8,21	17,16
	Mittelwerthe:		1,63	2,88	5,58	8,18	17,67
			II. Versuchsreihe.				
Glycocoll	75	3,75	1,37	—	3,03	—	8,01
Hydrochinon . . .	110	5,5	1,74	—	3,91	—	7,79
Bernsteinsäure . .	118	5,9	2,44	—	3,94	—	8,11
Mannit	182	9,1	2,08	—	3,33	—	8,23

[1]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 688.

Die *Molekular*-Dampfspannungsdepression organischer Ver bindungen würde nach diesen, übrigens nur orientirenden Ver suchen bei gleicher Temperatur eine constante sein.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Richardson[1]) übe die Dampfdrucke einiger *Alkohole* und *organischer Säuren* seie hier nur die für den von 50 zu 50 mm ansteigenden Druck ge gebenen Tabellen hingesetzt.

I. Alkohole.

Druck Millim.	Methyl-alkohol t^0	Aethyl-alkohol t^0	Propyl-alkohol t^0	Isobutyl-alkohol t^0	Isoamyl-alkohol t^0
50	9,0	21,8	40,3	49,0	68,3
100	21,8	34,0	52,4	61,8	81,5
150	29,0	41,8	60,7	69,8	90,2
200	35,9	47,4	66,5	75,5	96,8
250	40,5	52,1	71,4	80,5	101,5
300	44,4	56,0	75,3	85,0	105,9
350	47,9	59,5	78,8	88,8	109,5
400	51,0	62,5	81,8	91,8	112,8
450	54,0	65,5	84,2	94,4	115,9
500	56,5	68,3	86,9	97,0	118,5
550	58,5	70,5	89,0	99,4	121,0
600	60,5	72,5	90,8	101,4	123,2
650	62,4	74,1	92,5	103,3	125,4
700	64,1	76,1	94,1	105,3	127,7
750	(65,9)	78,0	96,0	107,5	129,6
760	65,8	78,2	—	107,7	130,1

[1]) Chem. Soc. J. 49, 761 bis 776.

II. Säuren.

Druck Millim.	Ameisensäure t^0	Essigsäure t^0	Propionsäure t^0	Isobuttersäure t^0	Isovaleriansäure t^0
50	31	48,1	72,0	84,8	104,0
100	46,9	62,5	86,7	99,2	119,3
150	56,1	72,3	96,4	107,8	129,5
200	63,1	79,5	103,5	114,5	136,5
250	69,0	85,5	108,9	120,8	142,0
300	74,1	90,7	113,3	125,9	147,4
350	78,8	95,1	117,7	130,4	151,5
400	82,8	98,9	121,5	134,5	155,5
450	86,5	102,2	125,3	138,0	159,0
500	89,5	105,4	128,4	141,0	162,2
550	92,0	108,3	131,1	143,8	165,0
600	94,5	111,2	133,4	146,1	167,8
650	96,7	113,8	135,6	148,7	170,4
700	98,9	116,5	137,7	150,8	173,0
750	101,0	(119,0)	140,0	153,0	175,8
760	101,3	118,5	140,3	153,0	—

Aufserdem wurde noch *Glycerin* untersucht, welches bei 205,8° den Druck von 52,767 mm, bei 224,3° von 115,25 mm und bei 257,3° von 347,092 mm zeigte.

Eine Abhandlung von B. Weinstein [1]) über *Capillarität* hat ausschliefslich physikalisch-mathematisches Interesse.

Aus Versuchen von Gerstmann [2]) geht hervor, dafs eine aus *Capillaren* ausströmende *Flüssigkeit* eine andere Zusammensetzung besitzt, als die frei ausfliefsende. So zeigte Er, dafs eine 50procentige Lösung von *Alkohol* aus einer Capillare zunächst concentrirter, dann verdünnter und endlich erst in der angegebenen Concentration ausfliefst. Er erklärt dies durch Capillaritätswirkung in dem Sinne, dafs anfangs Wasser und Alkohol

---

[1]) Ann. Phys. [2] **27**, 544 bis 584. — [2]) Chem. Centr. 1886, 785.

geschieden werden und zwar an den Wänden der Cap
während zwischen diesen Wandschichten die unveränderte Fl
keit frei austropfen kann. Diese Wandschichten bilden sic
den heterogensten Flüssigkeiten, z. B. aufser Alkohol bei *Oxal*
*Natron*lauge und *Kochsalz*, und zwar bei verschiedenster Co
tration der Lösung sowohl als verschiedenen Drucken (25
1½ m, 2½ m, 3½ m). Als poröse, zu den Capillarvers
dienende Körper wurden verwendet: Thonzellen, geprefster Q
sand und Harnleiter vom Pferde.

Eine Abhandlung von G. Quincke[1]) über *Capillarconst*
von *Flüssigkeiten* ist wesentlich polemischen Inhalts[2]). — P. V
mann[3]) machte dazu einige Bemerkungen.

In einer Arbeit von J. B. Cohen[4]) über *Capillarconstant*
Benzol und *Homologen*, welche Er zur practischen *Bestimmun*
Kohlenwasserstoffe des *Steinkohlentheers* zu verwerthen wüns
sind aufser dem dazu dienenden *Apparat*, der hier nich
schrieben werden kann, folgende *Werthe* jener Constanten,
solcher von anderen Körpern nebst Gemische angegeben, in w
die Steighöhen für ein Thermometerrohr von 0,155 mm in
Durchmesser gelten.

Substanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Tempe
Benzol	80 bis 80,5°	83,65	15°
		83,05	16°
Toluol	109,7 bis 110,05°	83,95	15°
		83,2	16°
o-Xylol	143,8°	86,95	15,
p-Xylol	137,6 bis 138,8°	83,80	15,
m-Xylol	138,2 „ 138,7°	84,3	16°
Pseudocumol	167 „ 169°	86,1	16°
Mesitylen	160 „ 161°	84,75	16°

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 219 bis 228. — [2]) Vgl. z. B. Magie, JB.
84 und die dort angeführten Arbeiten von Quincke. — [3]) Ann. Pl
28, 135. — [4]) Chem. News 54, 306 (Ausz.). — [5]) Vgl. J. Traube:
JB., Analytische Chemie (Fuselöl im Alkohol).

Substanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Temperatur
Absoluter Alkohol . . .	—	71,5	—
200 Tropfen Benzol . . 2 " Alkohol .	— —	82,5	16⁰
Schwefelkohlenstoff . .	—	64,9	15⁰
200 Tropfen Benzol . . 5 " CS_2 . . .	— —	82,7	15⁰
200 Tropfen Benzol . . 10 " CS_2 . . .	— —	81,45	15⁰
Petroleum	79 bis 81⁰	71,8⁰	15⁰
300 Tropfen Benzol . . 10 " Petroleum	— —	82,45⁰	15⁰
300 Tropfen Benzol . . 5 " Petroleum	— —	83,1⁰	15⁰

Man ersieht aus Obigem, dafs, falls reine Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, *p*-Xylol) vorliegen, man aus ihren Steighöhen keine analytischen Bestimmungen ableiten kann. Indefs lassen sich doch kleine Verunreinigungen des *Benzols*, wie sie im Handel häufig sind, mittelst dieser Methode entdecken.

Aus einer Arbeit von K. Noack[1]) über die *Fluidität* (reciproker Werth der *Reibung*, *Viscosität*, spec. *Zähigkeit*) von *Flüssigkeitsgemischen* ist Folgendes hervorzuheben: Untersucht wurden 13 Mischungen von Wasser und absolutem *Alkohol* verschiedener Concentration, und der dazu dienende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus zwei Kugelröhren des fast möglichst gleichen Inhalts, die durch eine Capillare verbunden waren, durch welche das Flüssigkeitsgemisch von der einen Kugel zur anderen und umgekehrt getrieben wurde. Um dies zu ermöglichen, resp. um einen constanten Druck herzustellen, brachte Er an entsprechender Stelle und mit entsprechender Vorrichtung eine Mariotte'sche, mit Chlorzinklösung von 1,6 spec. Gewicht angefüllte Flasche an, durch deren Hebung resp. Senkung der verdünnte Alkohol hin-

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 289.

über und herüber gedrückt werden konnte. Den Druck bestir ein an einem Zwischengefäfs (Woulff'sche Flasche) angebra Manometer; die Kugeln standen in einer Wanne, die beliebig Eis gekühlt resp. mit Wasserdampf erwärmt wurde, inner welcher (an der Capillare) auch das nöthige Thermometer befand. Zur Berechnung benutzte Er die von Meyer[1]) verbes Poiseuille'sche Formel[2]) für den inneren Reibungscoeffici in *absolutem* Mafse: $\eta = \frac{\pi . \delta . p . d^4 . z . g}{2^7 . l . v}$, in welcher p wirksamen Quecksilberdruck in Centimetern (unter dem der Au statthat), δ das specifische Gewicht des Quecksilbers, d den Röh durchmesser, l die Röhrenlänge, v die ausgeflossene Flüssigk menge in Cubikcentimetern, 2 die dazu erforderliche Zeit in Se den und g die Beschleunigung der Schwere (für Giefsen, in wel Stadt die Versuche angestellt wurden, = 981,05 cm) bedeuten. umgekehrte Werth von η ist die *Fluidität*; die Ausflufszeit t w an einem (mit Auslösung und Arretirung versehenen) Chrono gemessen. In der folgenden Tabelle sind für die Fluidität F Constanten a, b, c gemäfs der Interpolationsformel $F = a + bt +$ angegeben; jede Versuchsreihe umfafste das ganze Intervall 0 bis 60° und zwar von 5 zu 5° (Siehe S. 107).

Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. Alkohol findet man *absoluten Alkohol* bei 0° die Fluidität: $F = 56{,}0$. Aus der belle ersieht man, dafs die Fluidität der Alkohol-Wasser-Gemi am kleinsten ist zwischen dem Gehalt von 35 und 50 Proc Alkohol, und zwar war diese Erscheinung (wie aus einer zwe Tabelle des Originals hervorgeht) auch ziemlich unabhängig der Temperatur; bei etwa 27° besitzen die Mischungen von und 53,4 Proc. die gleiche Fluidität. Das Maximum der *Cont tion* liegt gleichfalls unabhängig von den Temperaturänderun bei einem Gehalt von 46 Proc. Alkohol[3]), bei welcher das *Hy* $C_2H_6O . 3H_2O$[4]) entsteht. Setzt man diesem mehr und m

---

[1]) Ann. Phys. [2] 2, 387; in den JB. nicht übergegangen. — [2] f. 1847 und 1848, 139. — [3]) Vgl. Mendelejeff, JB. f. 1869, 42 f. — [4]) selbst.

[illegible] hinzu, so steigt die Fluidität der Mischung bis zu der- [illegible] des reinen Alkohols, während umgekehrt die 35procen- [illegible] Mischungen beim weiteren Verdünnen mit Wasser an Fluidität [illegible].

[illegible]	Proc. Alkohol	Spec. Gew. $d\frac{15}{15}$	a	b	c	Zahl der Versuche
[illegible] (Wasser)	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Derselbe[1]) hat in analoger Weise auch die *Fluidität* der [illegible] verschiedener Concentration untersucht. Da der Apparat [illegible] die Methode die gleichen waren, wie oben für Alkohol ange- [illegible], so brauchen hier nur folgende Tabellen reproducirt zu [illegible]. Die erstere enthält die Coefficienten der Interpolations- [illegible] von der Form: $F = a + bt + ct^2$.

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 666 bis 684.

Coefficienten der Interpolationsformel:

Procent-gehalt der Essigsäure	*a*	*b*	*c*	Procent-gehalt der Essigsäure	*a*	*b*	
99,80	57,962	0,8734	0,008 579	74,77	19,443	0,6989	0,(
99,75	57,444	0,9427	0,006 890	69,85	19,643	0,7549	0,(
99,35	46,033	1,3040	0,002 402	64,85	20,097	0,8460	0,(
98,52	41,996	1,3725	—0,000 295	44,85	25,179	1,0103	0,(
94,70	28,384	1,0790	0,004 052	29,90	31,098	1,1917	0,(
89,82	22,711	0,7208	0,009 042	14,82	40,436	1,5611	0,(
85,48	20,447	0,7362	0,007 197	0,00	55,557	2,0615	0,(
79,32	19,114	0,7053	0,007 749				

Hieraus läfst sich erkennen, dafs der Verlauf der Fl einer Mischung von 98,52 Proc. proportional der Temperat folgt, da der Einflufs des quadratischen Gliedes innerha Beobachtungsfehler fällt. Beschränkt man sich auf zwei G so würde die Formel lauten müssen: F = 42,371 + 1,34 Folgende Tabellen enthalten die berechneten Werthe der Fl bei verschiedener Concentration und Temperatur.

I.

Tempe-ratur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten							
	0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,32
0°	55,56	40,44	31,10	25,18	20,10	19,64	19,44	19,11
5	66,07	48,48	37,31	30,43	24,48	23,60	23,13	22,83
10	77,00	56,99	44,01	36,08	29,18	27,91	27,21	26,94
15	88,35	65,98	51,22	42,13	34,19	32,59	31,68	31,44
20	100,10	75,45	58,92	48,58	39,50	37,63	36,52	36,22
25	112,29	85,39	67,12	55,43	45,13	43,03	41,78	41,59
30	124,88	95,80	75,82	62,68	51,07	48,79	47,41	47,25

Temperatur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten 0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,32	Temperatur
35°	137,88	106,69	85,02	70,33	57,33	54,91	53,43	53,29	35°
40	151,31	118,04	94,72	78,38	63,89	61,39	59,84	59,72	40
45	165,14	129,87	104,91	86,83	70,76	68,23	66,64	66,54	45
50	179,40	142,18	115,60	95,68	77,95	75,43	73,83	73,75	50
55	194,07	154,95	126,80	104,93	85,44	83,00	81,41	81,34	55
60	209,15	168,20	138,48	114,58	93,25	90,92	89,38	89,33	60

II.

Temperatur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten 85,48	89,82	94,70	98,52	99,35	99,75	99,80	Temperatur
0°	20,45	22,71	28,28	42,00	46,04	57,44	57,96	0°
5	24,31	26,54	33,88	48,85	52,62	62,33	62,54	5
10	28,53	30,82	39,58	55,69	59,32	67,56	67,55	10
15	33,11	35,56	45,48	62,52	66,14	73,13	72,99	15
20	38,05	40,74	51,58	69,33	73,08	79,05	78,86	20
25	43,35	46,38	57,89	76,13	80,14	85,32	85,16	25
30	49,01	52,47	64,40	82,91	87,32	91,92	91,88	30
35	55,03	59,02	71,11	89,68	94,62	98,88	99,04	35
40	61,41	66,01	78,03	96,43	102,04	106,17	106,62	40
45	68,15	73,46	85,15	103,17	109,58	113,82	114,64	45
50	75,25	81,36	92,46	109,89	117,24	121,80	123,08	50
55	82,71	89,71	99,99	116,60	125,02	130,13	131,95	55
60	90,53	98,51	107,71	123,29	132,92	138,81	141,25	60

Den im Original gegebenen Curven zufolge liegt das Minimum der Fluidität bei einer Zusammensetzung, entsprechend einem Gehalt von 7 Proc. Essigsäure, demzufolge bei einer Säure der

Formel $C_2H_4O_2.H_2O$: *Essigsäurehydrat.* Von hier an wäc
Fluidität mit steigender Concentration sehr rasch.

W. Alexejew[1]) hat Seine[2]) Arbeiten über *Lösungen*
sichtlich und ausführlich in einem deutschen Journal
öffentlicht.

An einer sehr lesenswerthen Discussion über die *Nat*
Lösung[3]), aus welcher im Uebrigen neue Daten nicht zu ve
nen sind, betheiligten sich W. A. Tilden[4]) und S. U. Picker
Auch von W. Ramsay und Sydney Young[6]) lieferten B
zur obigen Frage in einem Aufsatze: Ueber die Natur der *F*
keiten, der einen Auszug nicht zulässt und in welchem n
lich ausgeführt wurde, dafs die *Dichte* der gesättigten I
von Flüssigkeiten, wie *Alkohol*, *Methylalkohol* und *Aether*
mit fallender Temperatur und fallendem Druck abnimmt
gekehrt aber, wenn diese zunehmen, ebenfalls zunimmt;
rend dies für *Essigsäure* nur bei hohen Temperaturen gi
bei niederen Temperaturen im Gegentheil das Umgekehrte
hat. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten der
säure und anderer Flüssigkeiten, abgesehen von den gelä
Erklärungen durch Dissociation resp. Entstehung von M
verbindungen wurde nicht gegeben.

R. Broom[7]) untersuchte die Contraction beim Mischen g
Volumina einer gesättigten *Salzlösung* mit Wasser. Er
wenn er die angegebenen Theile wasserfreien Salzes in 10
Wasser löste und nunmehr mit einem gleichen Volum Wass
setzte, folgende Contractionen, die Er mit Hülfe einer Ca
welche an einem weiten, für die Mischung dienenden Roh
mafs.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 305 bis 338. — [2]) JB. f. 1882, 80; f. 1
123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — [3]) Siehe
lich die Arbeiten von Nicol, JB. f. 1883, 89 bis 92; f. 1884, 112
124; f. 1885, 91 ff.; diesen JB. S. 112; sowie Alexejew, JB. f. 1882
1883, 85, 123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — [4])
News 54, 95 (Corresp.), 181. — [5]) Daselbst 54, 215. — [6]) Daselbst
— [7]) Ann. Phys. Beibl. 10, 604.

Salze	Thle. waser-freien Salzes	Contraction in Proc.	Salze	Thle. wasser-freien Salzes	Contraction in Proc.
Chlorkalium	31,97	0,325	Salpeters. Ammon . .	185	0,772
Schwefels. Kalium . .	10,1	0,082	Chlorcalcium	63,3	1,135
Salpeters. Kalium . .	20,77	0,144	Chlorbaryum	33,3	0,235
Kohlens. Kalium . .	88,72	2,682	Schwefels. Magnesium	30,5	0,677
Chlornatrium	35,75	0,490	Schwefels. Zink . . .	48,36	0,835
Schwefels. Natrium .	8,04	0,107	Schwefels. Eisen . .	19,9	0,327
Salpeters. Natrium .	84,3	0,975	Kalialaun	4,99	0,033
Kohlens. Natrium . .	16,66	0,206	Schwefels. Kupfer . .	20,92	0,218
Chlorammonium . .	36,6	0,273	Salpeters. Blei . . .	48,3	0,228

Ammoniak gab keine Contraction, sondern eine Ausdehnung beim Mischen mit Wasser.

J. Setchénoff[1]) untersuchte die Vermehrung der Absorptionscoefficienten der *Kohlensäure* durch *Salzlösungen* nach Mafsgabe ihrer Verdünnung. Bezeichnen α und β die Absorptionscoefficienten der Gemische $a\,NaCl + b\,H_2O$ und $a\,NaNO_3 + b\,H_2O$, und wenn das Wasser des ersteren Gemisches durch die Natriumnitratlösung ersetzt wird, man also hat $a\,NaCl + (a\,NaNO_3 + b\,H_2O)$, so verhält sich der Absorptionscoefficient γ dieses letzteren zu α, wie β zu demjenigen des Wassers $= k$. Substituirt man ferner im dritten Gemisch dem Lösungsmittel eine Lösung von Chlornatrium in Wasser, so erhält man das Gemisch $a\,NaCl + (a\,NaCl + b\,H_2O)$, dessen Coefficient δ den folgenden Gleichungen entspricht: $\delta/\alpha = \alpha/k$ und $\delta = \alpha^2/k$. Hieraus folgt, dafs für eine Reihe von Chlornatriumlösungen, deren Verdünnungsgrade unter einander wie 1 : 2 : 4 sind, der Absorptionscoefficient eines jeden Gliedes der Reihe erhalten wird durch Division des Quadrates des Coefficienten des vorhergehenden Gliedes durch den Coefficienten des Wassers, natürlich bei der Versuchstemperatur. Die Gültigkeit dieser Gesetzmäfsig-

[1]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 821 (Corresp.).

keit wurde durch Untersuchung an gesättigten Lösungen von Natriumchlorid und -nitrat gezeigt für die Temperatur von 15,2°, woraus die Gleichung $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ sich ergab (in welcher α den Lösungscoefficienten des Wassers bei der Versuchstemperatur und k die aus den Versuchen gefolgerte Constante bedeutet), die für die Curve gilt, die den Beziehungen des Volums zu denen des Wachsthums der Absorptionscoefficienten, sowie anderen Absorptionsphänomenen der Gase durch Salzlösungen entspricht. — In einer zweiten Mittheilung[1]) führte Er diese Curvengleichung noch für sehr grofse Verdünnungen weiter aus, worauf hier indefs nicht näher eingegangen werden kann.

W. W. J. Nicol[2]) setzte Seine[3]) Untersuchungen über die Sättigung von *Salzlösungen* fort. Er studirte nunmehr die Abhängigkeit des *Molekularvolums* eines Salzes von der Concentration (Wachsthum des Molekularvolums beim Wachsthum der Concentration) der Lösung und fand Er dafür eine Interpolationsformel von der Form $MV = 1800 + n\alpha + n^2\beta + n^3\gamma$, in welcher 1800 die Zahl für 100 Mol. H_2O, α, β und γ Constanten bedeuten und n gleich der Anzahl der Salzmoleküle ist. Die untersuchten Salze waren: *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *salpetersaures Natrium*, *salpetersaures Kalium*, und fand Er für dieselben folgende Constanten: Na Cl: $\alpha = 16{,}634$, $\beta = 0{,}7711$, $\gamma = 0{,}0351$; K Cl: $\alpha = 27{,}103$, $\beta = 0{,}738$, $\gamma = 0{,}041$; Na NO_3: $\alpha = 28{,}3$, $\beta = 0{,}65$, $\gamma = 0{,}018$; K NO_3: $\alpha = 37{,}82$, $\beta = 1{,}254$, $\gamma = 0{,}114$. Die hiernach berechneten stimmten mit den gefundenen Molekularvoluminis ziemlich überein, mit Ausnahme der gesättigten Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, welche Thatsache indefs wenig zu bedeuten hat. Was die *Sättigung* insbesondere betrifft, so fand sich, dafs eine gesättigte Lösung eine solche war, in welcher $n = \beta/2\gamma$ gesetzt werden konnte. — Hinsichtlich der Sättigung einer Lösung von Salzgemischen besprach Er eingehend die Rüdorff'schen[4]) Resultate.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 825 (Corresp.). — [2]) Phil. Mag. [5] **21**, 70. — [3]) JB. f. 1884, 112. — [4]) JB. f. 1885, 101.

Ch. Tomlinson[1]) machte einige Bemerkungen zu den Arbeiten von W. W. J. Nicol[2]), wesentlich betreffend die Definition der *übersättigten Salzlösungen*. Er erinnerte an einige bekannte ältere Daten, welche mit der Anschauung des Letzteren sich in Uebereinstimmung befinden.

Pagliani und Battelli[3]) haben den *Reibungscoefficienten* $\eta = a/(1 + bt)$ für gashaltige Flüssigkeiten, nämlich *Lösungen* von *Ammoniak, Chlorwasserstoff, Schwefligsäure, Chlor* und *Kohlensäure* untersucht. Sie fanden 1) daſs schon geringe Mengen von Gas den Coefficienten η merklich erhöhen; z. B. eine Lösung von $^1/_{500}$ Thl. Kohlensäure in 1 Thl. Wasser um mehr als 4 Proc. 2) η wächst mit der Menge des gelösten Gases, indeſs, wie die Versuche mit Ammoniak zeigten, bis zu einem Maximum für eine bestimmte Concentration. 3) Mit steigender Temperatur nimmt η ab, wie allgemein bei Flüssigkeiten beobachtet, während für die Gase selbst das Gegentheil stattfindet. 4) Je gröſser η für das Gas selbst ist, um so gröſser scheint auch die Vergröſserung des Reibungscoefficienten durch die Lösung zu sein; z. B. ergiebt sich für 0° bei einer Lösung von etwa 5 Mol. Ammoniak auf 6 Mol. Wasser $\eta = 0{,}01989$ und für eine viel verdünntere von *Chlorwasserstoffsäure* (2 Mol. HCl auf 6 Mol. Wasser) $\eta = 0{,}03506$[4]). 5) Obschon sich, wie erwähnt, für Ammoniaklösungen mit wachsender Concentration ein Maximum für η zeigt, so findet dies doch nicht für Lösungen von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure statt; letztere zeigen indeſs mit wachsender Concentration eine wachsende Dichte, während erstere an Dichte abnehmen, wenn die Concentration wächst. — Dieselben[5]) haben auch für folgende *Alkohol*-Lösungen den Reibungscoefficienten η bestimmt, nämlich für Lösungen von *Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-* und *Amylalkohol*, wobei Sie constatirten, daſs 1) der Reibungscoefficient mit dem Molekulargewicht und dem Siedepunkt wächst, jedoch nicht nach einer bestimmten Relation; 2) sich zwar ein Maximum

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 417. — [2]) JB. f. 1885, 91. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 81. — [4]) Vgl. über die Reibungscoefficienten der Gase O. E. Meyer und F. Springmühl, JB. f. 1873, 16 f. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 221.

des Coefficienten für die Mischungen der Alkohole mit Wasser ergiebt, allein ohne Beziehung zur molekularen Zusammensetzung; 3) scheint eine Beziehung zwischen η und der Dampfspannung der gemischten Flüssigkeiten zu bestehen, derart, dafs der Reibungscoefficient der Mischung um so gröfser, je kleiner die Dampfspannung des mit dem zu untersuchenden Körper gemischten Flüssigkeitsbestandtheils ist.

E. Raoult[1]) beschäftigte sich mit der *Dampftension* von *Aether* oder Lösungen *organischer Verbindungen* in Aether. Zu den Versuchen diente Ihm eine Barometerröhre, die oben zu einer später zuzuschmelzenden Spitze ausgezogen (um jede Spur von Gas zu entfernen), 1 m hoch war und einen inneren Durchmesser von 1 cm besafs. In dieselbe kam der Aether oder die ätherische Lösung in einer Höhe von ungefähr 30 mm. Was den Einflufs der Temperatur betraf, so ergab es sich, dafs zwischen 0 und 25° die Differenz der Dampftension zwischen einer ätherischen Lösung und Aether selbst proportional der Dampftension des letzteren war, derart, dafs, wenn man mit f die Dampftension des Aethers und mit f' diejenige des Dampfes einer ätherischen Lösung der gleichen Temperatur bezeichnet, das Verhältnifs $\frac{f-f'}{f}$ unabhängig von der Temperatur ist. Für die *Concentration* ergab sich ferner, dafs bei Lösungen von 1 bis 5 Mol. Substanz, gelöst in 5000 g Aether, die Differenz zwischen ihrer Dampftension und derjenigen des Aethers anscheinend proportional ist dem Gewicht der aufgelösten Substanz in einem bestimmten Gewicht des Lösungsmittels. Bezeichnet man deshalb mit M das Molekulargewicht einer bestimmten Verbindung und mit P das Gewicht derselben in 100 g Aether, so hat man $\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{M}{P} = K$ und es repräsentirt in Folge dessen K die relative Differenz der Dampftension, welche 1 Mol. Substanz erzeugt, indem es sich in 100 g Aether auflöst. Diese Menge ist constant für jede Substanz und ist deshalb die *molekulare Spannungsverminderung* genannt worden.

[1]) Compt. rend. 103, 1125.

h studirte Er den Einfluſs der chemischen Natur des ge- Körpers, wobei es sich ergab, daſs zwar die positive ungsverminderung (für Gramme Substanz) verschieden war, die molekulare Spannungsverminderung constant blieb. zeigte Er für folgende Verbindungen:

tanz in Aether gelöst	Molekulargewicht	Molekulare Spannungsvermin-derung
oräthylen	237	0,71
. ...	136	0,71
säure-Methyläther ...	152	0,71
ninsäure-Methyläther ..	382	0,68
ure	43	0,70
säure	122	0,71
ressigsäure	163,5	0,71
lehyd	106	0,72
lkohol	130	0,73
nid	42	0,74
....	93	0,71
ilberäthyl	258	0,69
nchlorür	228,5	0,67

Hieraus erhellt also, daſs, wenn man 1 Mol. irgend einer anz in Aether auflöst, man die Dampftension des letzteren ien 0 und 25° für jede Temperatur um einen Werth von 1 vermindert.

. W. A. Kahlbaum[1]) hat den Einfluſs des atmosphärischen wechsels auf den *Siedepunkt* von Verbindungen bei *Aethyl-* (specifisches Gewicht 0,720) untersucht. Als Thermometer ndete Er ein in 0,1° getheiltes von Geissler, welches, zur derung etwaiger Aenderungen des Fixirpunktes, während nzen Dauer des Versuchs (4 Monate) auf der Temperatur

[1]) Ber. 1886, 3098.

des kochenden Aethers gehalten wurde. Demzufolge brachte stets nach dem Versuch das Thermometer mit Watte umh wieder in das Glasrohr, das in einem Kolben mit Rückflußküh stak, in welchem der Aethyläther kochte. Der Siedepunkt wu derart genommen, daſs aus einer 300 ccm fassenden Platinbl in welche 150 ccm Substanz kamen, 50 ccm herausdestil wurden, wonach die Temperatur festgestellt wurde. In der f genden Tabelle sind neben den Siedepunkten bei den vermerk Drucken (anfangend bei 721 mm) die gefundenen Differenz und zwar auch für *Wasser*, nach den Untersuchungen von Broc angegeben.

Druck in mm	Wasser		Aethyläther	
	Temperatur	Verschiebung	Temperatur	Verschiebun
721	98,54°	0,15°	33,13°	0,17°
725	98,69°		33,30°	
726	98,73°	0,15°	33,34°	0,17°
730	98,88°		33,51°	
731	98,92°	0,15°	33,55°	0,16°
735	99,07°		33,71°	
736	99,11°	0,15°	33,75°	0,14°
740	99,26°		33,89°	
741	99,30°	0,14°	33,93°	0,14°
745	99,44°		34,07°	
746	99,48°	0,15°	34,10°	0,14°
750	99,63°		34,24°	

Hiernach darf man annehmen, daſs die Siedepunkte Wassers und des Aethers innerhalb der Schwankungsgrenzen atmosphärischen Luftdrucks so gut wie parallel verlaufen. nun diese zwei Körper in ihren Siedepunkten um 70° Differ zeigen, so darf man wohl annehmen, daſs dasselbe auch für sol

[1]) In der JB. f. 1881, 42 erwähnten Abhandlung.

deren Siedepunkte um ebenso viel Grade oberhalb, als der-
e des Aethers unterhalb des Wassers liegen. Es würden also
ndungen von den Siedepunkten 30 bis 180° ähnliche Ver-
bungen bei wechselndem Luftdruck zeigen. Aus einer ande-
Tabelle berechnete Er sodann diese Verschiebungen für die
ke von 720 bis 780 mm, wonach 0,1° = 2,69 mm und 1 mm
037° im Mittel entspräche [1]).

Im Verlauf Seiner [2]) Untersuchungen über die innere *Reibung
osität)* von *Flüssigkeiten* hat P. de Heen [3]) die Anwendbar-
Seiner Formel für eine Reihe von anderen Substanzen ge-
Der Formel gab Er nunmehr den allgemeineren Ausdruck

$\frac{F_0}{(dF/d\pi)} = F_0^{\frac{1}{5,5}} \times C$, in welchem $\frac{dF}{d\pi}$ die Veränderung
Reibungscoefficienten bezeichnet für eine Veränderung der
peratur von 20°. Untersucht wurden: *Benzoësäure-Methyl-*,
yl-, *-Butyl-* und *-Amyläther*, *Buttersäure-Methyl-*, *-Aethyl-*,
yl-, und *-Amyläther*, *Valeriansäure-Amyläther*, *Toluol* und
l. Zunächst stellte sich heraus, daſs für verschiedene Flüssig-
n von gleicher Temperatur der Werth $dF/d\pi$ einzig von
Werthe F_0 abhängig war; sodann aber, daſs zwei Flüssig-
n, welche bei einer bestimmten Temperatur den gleichen
ngscoefficienten besaſsen, diesen doch nicht für eine andere
mmte behielten, daſs vielmehr der Reibungscoefficient beim
sthum der Temperatur gleichfalls sich vergröſserte und so-
der Werth von $dF/d\pi$ sich verringerte. Die Constante C
g für die obigen Substanzen ± 0,849, schwankte indeſs zwi-
0,814 (Xylol) und 0,894 (Benzoësäure-Butyläther). Für den
uſs der Temperatur stellte Er nach den vorliegenden, von
festgestellten Daten ferner die Gleichung auf $\frac{F}{F+(dF/d\pi)}$
$^{\frac{1}{n}} \times A$, in welcher die Werthe von n resp. A für folgende
er folgende Mittelwerthe zeigten: Benzoësäure-Amyläther,

---

[1]) Vgl. Kopp, in der JB. f. 1885, 33 besprochenen Abhandlung. —
f. 1884, 107 f. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 29.

$n = \pm 4{,}30$, $A = 1/1{,}417$; Benzoësäure-Butyläther, $n = \pm$ $A = 1/1{,}462$; Benzoësäure-Aethyläther, $n = \pm 4{,}05$, $A = 1/$ Valeriansäure-Amyläther, $n = \pm 4{,}25$, $A = 1/1{,}365$; Butter Methyläther, $n = \pm 4{,}02$, $A = 1/1{,}381$; Buttersäure-Aethyl $n = \pm 4{,}03$, $A = 1/1{,}381$; Buttersäure-Butyläther, $n = \pm$ $A = 1/1{,}349$; Buttersäure-Amyläther, $n = \pm 4{,}02$, $A = 1$ und Benzoësäure-Methyläther, $n = \pm 4{,}04$, $A = 1/1{,}445$.

Die Arbeit von J. Traube[1]) über die innere *Rei constante* und die *specifische Zähigkeit* organischer *Flüssi* und ihrer wässerigen *Lösungen* ist zum Theil, sofern si *Capillaritätsconstanten* von Hologenverbindungen u. s. w. b schon früher[2]) erschienen. Das noch nicht Besproche aufserdem in einem anderen Journal[3]) zu finden, welche folgenden Darstellungen wesentlich nachgehen, da die Res darin einfacher und übersichtlicher als wie in der er Quelle enthalten sind. Die Steighöhen im capillaren Rohr w nunmehr für *Fettsäuren* und *Alkohole* der Fettreihe mit des in der früheren Abhandlung[4]) beschriebenen *Apparats* geführt. In der folgenden Tabelle bezeichnet r den mit Radius der Versuchsröhre, h die Steighöhe, a^2 die spec Zähigkeit und ϑ den capillaren Randwinkel. Bei den Vers zeigten sich selten Abweichungen von mehr als $^1/_{10}$ bis für den Werth der Steighöhen, so dafs in den Constanten $a^2 \cos \vartheta$ und $(r.h.s)/2 = \alpha \cos \vartheta$ die zweite Decimale nur von den Fehlerquellen beeinflufst sein dürfte Der M wurde mit $r/3$ in Rechnung gebracht; s_{20} stellt endlich d Wasser von 4^0 bezogene specifische Gewicht der Lösung die Temperatur vor. Es fand sich:

---

[1]) Ber. 1886, 871 bis 892. — [2]) JB. f. 1885, 79 ff.; f. 1884, 55 f. — Chem. [2] 34, 292 bis 311, 515 bis 538. — [4]) JB. f. 1885, 79; sieh Ber. 1886, 874.

I. *Alkohole.*

Methylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 19^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,56	14,637
10	0,9802	66,35	11,485
20	0,9667	57,24	9,908
30	0,9520	50,80	8,793
40	0,9850	46,45	8,040
50	0,9164	43,55	7,539
60	0,8953	41,05	7,106
80	0,8477	37,16	6,432
100	0,7931	32,90	5,695

Aethylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 17{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,84	14,686
10	0,9822	57,25	9,910
20	0,9690	46,45	8,040
30	0,9544	40,30	6,976
40	0,9355	37,51	6,493
50	0,9143	36,06	6,242
60	0,8913	35,14	6,135
80	0,8424	34,53	5,977
100	0,7906	32,81	5,679

Propylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 21^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,58	14,693
10	0,9840	42,01	7,129
30	0,9510	32,54	5,522
50	0,9141	33,06	5,610
70	0,8697	34,04	5,777
100	0,8051	35,03	5,945

Isopropylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 21{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,45	14,671
10	0,9835	47,92	8,132
30	0,9574	33,05	5,609
50	—	31,93	5,419
—	—	—	—
100 (?)	0,8076	32,25	5,473

Norm. *Butylalkohol.*

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9955	51,52	8,918
4	0,9927	40,93	7,085
6	—	33,31	5,766

Isobutylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9949	51,55	8,923
4	0,9922	41,16	7,125
6	0,9895	34,71	6,008
8	0,9869	30,05	5,202
100	0,8029	32,98	5,709

Isoamylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$ [1])
0	0,9983	86,70	14,713
1	0,9967	47,90	8,129
2	0,9951	36,10	6,126
2,5	0,9946	33,55	5,693
100	0,8121	35,05	5,948

II. Säuren.

Ameisensäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 19^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

Essigsäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 20^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos$ [illegible]
0	0,9983	86,50	14,6[illegible]
10	1,0125	65,05	11,0[illegible]
30	1,0379	50,82	8,6[illegible]
50	1,0576	43,95	7,4[illegible]
70	1,0689	38,65	6,5[illegible]
77	1,0704	37,15	6,3[illegible]
80	1,0705	36,50	6,1[illegible]
99,6	1,0535	31,05	5,2[illegible]

Propionsäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

Buttersäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos$ [illegible]
0	0,9983	86,82	14,7[illegible]
10	1,0036	36,75	6,2[illegible]
30	1,0047	33,70	5,7[illegible]
50	1,0008	33,95	5,7[illegible]
100	0,9624	32,90	5,5[illegible]

[1]) Im Original steht $a^1 \cos \vartheta$ (?).

Isobuttersäure.

$r = 0,1697$ mm; $T = 17,5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	87,03	14,769
5	1,0006	46,62	7,911
10	1,0035	34,98	5,936
15	1,0039	33,53	5,690
20	1,0037	32,48	5,512
100	0,9519	31,48	5,342

Isovaleriansäure.

$r = 0,1697$ mm; $T = 19,5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,57	14,691
2	0,9987	45,55	7,730
4	0,9991	35,25	5,982
100	0,9318	32,50	5,515

Die vorliegenden Daten bestätigen hiernach die Gesetzmäfsigkeiten, die Er bereits bei Seinen früheren Untersuchungen gefunden hatte [1]). Für die Lösungen des Propyl- und Isopropylalkohols, wie für diejenigen des Isobutyl- und Isoamylalkohols namentlich ist zu bemerken, dafs dieselben für bestimmte mittlere Concentrationen ein Minimum der Constante $a^2 \cos \vartheta$ zeigen. — Er kam sodann eingehend zur Besprechung von *Tropfen*gröfsen und Tropfengewichten resp. von *Tropfenvolumen* und folgerte zunächst aus älteren Versuchen von Hagen [2]), dafs 1) das Gewicht des Tropfens mit der Zunahme der Abflufsgeschwindigkeit wachse, 2) die Gröfse $G/2r\pi$ (d. h. Quotient aus Tropfengewicht und Röhrenumfang) mit zunehmendem Röhrenradius abnehme und 3) der mittlere Werth dieser Gröfse 5,4688 mg betrage. Es ergab sich sodann in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen Hagen's, dafs die Gleichung $G/2r\pi = \alpha . \cos \vartheta$ (*Capillaritätsconstante*. s. oben) nicht erfüllt werde; vielmehr stellte es sich, nach den im Original ausführlich beschriebenen Prüfungen an den oben verzeichneten *Alkoholen* und *Fettsäuren* heraus, dafs der Quotient $G/2r\pi$ für diese Flüssigkeiten (in Röhren von 0,6 bis 0,8 mm innerem Durchmesser) kleiner als die Capillaritätsconstante $\alpha \cos \vartheta$ war. Ferner folgerte Er aus den im Original mitgetheilten Tabellen, dafs die *Tropfenvolumina* proportional den *Steighöhen* im capillaren Rohr waren, oder die *Tropfen-*

[1]) Vgl. namentlich JB. f. 1884, 55. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1845, 78.

gewichte proportional den Producten aus Steighöhe und *specifischem Gewicht.* Ferner schlofs Er aus der Beschaffenheit von Tropfen aus engeren und weiteren Röhren, resp. durch entsprechende Experimente, dafs das Tropfengewicht das Gewicht derjenigen *Flüssigkeits*menge bezeichnet, welche von der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche des *Tropfenmeniscus* (Meniscus des Tropfens gleich Wandstück des Tropfens, bedingt durch das Segment, welches an der Ausflufsröhre hängen bleibt) getragen werden kann. Dieses Tropfengewicht, resp. die *Capillaritätsconstante*, nimmt ab mit wachsender Krümmung der Bildungsfläche des Tropfens; die Abnahme erfolgt aber erst von einem bestimmten, für verschiedene Flüssigkeiten verschiedenen Grade der Krümmung an; für dieselben ist die Abnahme der Tropfengewichte nicht proportional der Zunahme der Krümmung, sondern sie scheint um so gröfser zu sein, je geringer die Capillaritätsconstante der *Flüssigkeit* ist. (Letztere Sätze werden namentlich durch Versuche an *Wasser* und verdünntem *Alkohol* erwiesen.) Nunmehr stellte Er Beobachtungen an, um das Gröfsenverhältnifs zwischen dem oben erwähnten Wandstück des Tropfens und letzterem allein $= T_w/T_t$ zu erfahren und fand Er diesbezüglich die in folgenden (S. 123) Tabellen gegebenen Mittelwerthe dieses Ausdrucks für die obigen *Alkohole* und *Fettsäuren*, sowie *Wasser*, angestellt mit Röhren von äufserem Durchmesser 6,05 mm (*A*) und 4 mm (*B*).

Aus der Tabelle ergiebt sich: 1) Das Gröfsenverhältnifs vom Wandstück zum Tropfen wächst mit wachsendem Röhrenradius. 2) Das Wandstück wächst im Verhältnifs zum Tropfen allgemein mit wachsender Concentration der Lösung, d. h. mit abnehmender *Cohäsion* und es nehmen die Differenzen des Quotienten T_w/T_t mit wachsender Concentration ab. 3) Für Körper der gleichen Reihe wächst bei gleicher Concentration das Wandstück im Verhältnifs zum Tropfen mit dem *Molekulargewicht* des gelösten Körpers, d. h. mit Abnahme der Cohäsion der Lösung. Aus der Tabelle wurde ferner die relative Gröfse des Randwinkels (für Wasser gleich eins) mittelst des Productes $\frac{T_w}{T_t} \cdot \frac{h_r}{h_w} \cdot \frac{1}{0{,}376}$ be-

Mittelwerthe von $\frac{T_w}{T_t}$ für Alkohole.

Gew.-Proc. d. wässerigen Lösung	Methylalkohol Röhre A	Methylalkohol Röhre B	Aethylalkohol Röhre A	Aethylalkohol Röhre B	Propylalkohol Röhre A	Propylalkohol Röhre B	Isobutylalkohol Röhre A	Isobutylalkohol Röhre B	Isoamylalkohol Röhre A	Isoamylalkohol Röhre B
0(Wasser)	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235
1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,505	0,370
2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,578	0,413
4	—	—	—	—	—	—	0,579	0,398	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,622	0,509	—	—
10	—	—	—	—	0,518	0,361	—	—	—	—
20	0,487	0,296	0,519	0,349	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	0,563	0,404	—	—	—	—
40	0,514	0,369	0,565	0,426	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	0,563	0,485	—	—	—	—
60	0,557	0,393	0,579	0,413	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,568	0,401	0,615	0,373	—	—	—	—	—	—

Mittelwerthe von $\frac{T_w}{T_t}$ für Säuren.

Gew.-Proc. der wässerigen Lösung	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure
	Röhre A				
0	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376
10	0,421	0,481	0,521	0,593	0,593
30	0,490	0,549	0,564	0,628	—
50	0,492	0,575	0,618	0,600	—
70	—	0,577	—	—	—
100	0,588	0,634	—	—	—

rechnet, in welchem letzteren h_r die Steighöhe für die betref Flüssigkeit und h_w diejenige für Wasser ist. Es zeigte sic durch, dafs 1) das Volum des Wandstücks und der spitze R winkel (90 — ϑ), den die an das letzte Theilchen der krum Oberfläche des Wandstücks gelegten Tangentialebenen mi horizontalen Röhrenwand bilden, desgleichen der Randwin in *capillaren* Röhren mit wachsender Concentration der *L* abnehmen. 2) Nimmt für Körper einer *homologen* Reihe gleicher Concentration das Volum des Wandstücks und der s Randwinkel Q des *Tropfenmeniscus*, wie ferner der Menisc capillaren Röhren ab mit wachsendem *Molekulargewicht* de lösten Körpers. Endlich führte Er aus, dafs der Satz Laplace, wonach die Steighöhen von Flüssigkeiten ihren Di proportional seien, nicht direct Gültigkeit habe, sondern man sagen müsse: Die *Steighöhen* verhalten sich wie die *Di* multiplicirt mit dem Verhältnifs des Cosinus der *Randw* [welcher endlich ist[1])]; resp. die *specifische Cohäsion* a^2 w proportional der Dichte, oder die *Cohäsion* α proportional Quadrate derselben. Demzufolge ist

$$\frac{h}{h_1} = \frac{s \cos \vartheta}{s_1 \cos \vartheta}; \quad \frac{a^2}{a_1^2} = \frac{s}{s_1}; \quad \frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{s^2}{s_1^2}.$$

Aufserdem ist zu beachten, dafs überall da, wo bishe Zeichen a^2 und α gebraucht wurden, die Gröfsen $a^2 \cos \vartheta$ $\alpha \cos \vartheta$ zu setzen sind, welche nunmehr die specifische Coh resp. die Cohäsion[2]) ausdrücken. Die wirklichen Cohäsionsgr a^2 und α sind bisher noch nicht berechnet.

In einer Abhandlung über die Gesetzmäfsigkeiten für *Ausdehnung der Flüssigkeiten* ging P. de Heen[3]) aus von durch Ihn[4]) aufgestellten Regeln, wonach 1) für physik und chemisch beständige Flüssigkeiten den gleichen Tempe erhöhungen auch gleiche Ausdehnungsarbeiten zukommen;

---

[1]) JB. f. 1885, 81 f.; vgl. auch Quincke, JB. f. 1877, 81 [2]) Quincke, JB. f. 1877, 85 f.; Schiff, JB. f. 1884, 101. — [3]) Belg. Bull. [3] 11, 545. — [4]) Dieser JB.: Thermochemie, aus Belg. Acad. B 11, 165.

2) die *Moleküle* sich umgekehrt der $n$ten Potenz der Entfernung anziehen. Ueber die Richtigkeit der ersteren Regel müfste die specifische Wärme der Flüssigkeiten entscheiden, welche hiernach constant und unabhängig von der Temperatur sein müfste[1]. Beide Regeln sind auf einander angewiesen und es darf daher die Gröfse n, falls die Regel 1) richtig ist, keinen veränderlichen Werth besitzen, weder bei gleichen noch auch bei verschiedenen Substanzen. Wurden nun aber die Werthe der Ausdehnungscoefficienten $\frac{dV}{dt} = \alpha V^{\frac{n}{3}}$ der früher[2]) gegebenen Formel berechnet, so zeigte es sich, dafs n einen im Allgemeinen zu grofsen Werth repräsentirte, wenn verschiedene Flüssigkeiten zum Vergleich kamen, indefs einen mit der Rechnung ziemlich übereinstimmenden, wenn die gleiche Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen untersucht wurde. Dies geschah für *Amylwasserstoff*, *Schwefelsäure-Aethyläther* und *Chloroform*; wobei sich ergab, dafs die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von dV/dt sehr gering waren, wie folgende Tabelle lehrt[3]):

Substanz	$m = \frac{n}{3}$	t	V unter m	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{dV}{dt}$ berechnet
Amylwasserstoff .	3,681	0	22 m 1,00000	0,001468	"
		40	1,06487	0,001833	0,001852
		60	1,10487	0,002121	0,002120
		80	1,15012	0,002479	0,002456
		100	1,20417	0,002908	0,002908

[1]) Vgl. dagegen Hirn, JB. f. 1867, 55. — [2]) JB. f. 1882, 65 f., wo Z. 3 v. u. zu lesen ist, statt = das Zeichen + und Z. 2 v. u. statt $V\frac{n}{3}$ die Potenz $V^{\frac{n}{3}}$. — [3]) Vgl. auch für die Volumänderung von Flüssigkeiten Jouk, JB. f. 1884, 64.

Substanz	$m = \frac{n}{3}$	t	V unter m	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{d}{d}$ berec
Schwefelsäure-Aethyläther . .	3,300	0	9 m 1,00000	0,001520	"
		40	1,06505	0,001805	0,001
		60	1,10475	0,002141	0,002
		80	1,15035	0,002431	0,002
		100	1,20250	0,002794	0,002
Chloroform . . .	2,850	0	15,5 m 1,00000	0,001190	"
		40	1,02465	0,001277	0,001
		60	1,05115	0,001376	0,001
		80	1,07980	0,001485	0,001
		100	1,11065	0,001605	0,001

G. P. Grimaldi[1]) hat die Abhängigkeit der *Wärm dehnung* von *Flüssigkeiten* vom Druck zum Gegenstande gehender Studien gemacht, und zwar zunächst am *Aethy* zwischen den Temperaturen 0 bis 105°, sowie den Drucke circa 30 atm. Der dazu dienende *Apparat* ist in der unte zeichneten Quelle eingehend beschrieben. Aus den hiermi wonnenen Resultaten sind durch Interpolation die V änderungen berechnet, welche einer Temperaturänderung 10 Grade bei den Drucken 1, 9, 17 und 25 m Quecksilbe sprechen; die hieraus wiederum berechneten mittleren Ausdehn coefficienten sind in folgender Tabelle niedergelegt:

[1]) Ann. Phys., Beibl. 10, 473; vgl. JB. f. 1885, 129 f.

Aethyläther.

Temperatur	Mittlere Ausdehnungscoefficienten bei einem Druck von			
	1 m	9 m	17 m	25 m
10°	0,001575	0,001538	0,001500	0,001475
20	0,001580	0,001552	0,001528	0,001505
30	0,001617	0,001592	0,001566	0,001537
40	—	0,001626	0,001601	0,001575
50	—	0,001683	0,001657	0,001630
60	—	0,001746	0,001718	0,001684
70	—	0,001812	0,001779	0,001744
80	—	0,001879	0,001842	0,001804
90	—	0,001951	0,001911	0,001874
100	—	0,002025	0,001983	0,001942

Hieraus schloſs Er vor Allem, daſs der *Ausdehnungs-* resp. der *Compressibilitätscoefficient* bei Aether unabhängig vom Druck, mithin die Compression unter verschiedenen Drucken proportional der Temperatur sei. Diese Unabhängigkeit des Einflusses der Temperaturänderungen auf die Aenderungen durch Druck wurde schon früher [1]) constatirt. Die Abhängigkeit des Compressibilitätscoefficienten β von der Temperatur ist durch die folgenden Zahlen gegeben:

Temperatur	Compressibilitäts-coefficient β	Temperatur	Compressibilitäts-coefficient β
0°	0,000207	50°	0,000356
10	232	60	407
20	258	70	462
30	286	80	517
40	316	90	574
		100	632

[1]) Jamin, Amaury und Descamps, JB. f. 1868, 9 f.

Diese Zahlen stimmen mit den von Avenarius[1]) gegebenen ziemlich überein; aus der Unabhängigkeit des Compressibilitätscoefficienten vom Druck folgt ferner, dafs der *Aethyläther* bei hohen Drucken ein Dichtemaximum hat und zwar bei Temperaturen, welche sich mit dem Drucke ändern. — Er fand endlich allgemein, dafs die von Avenarius[1]) für die *Ausdehnung* der Körper unter kritischem Drucke abgeleitete Formel: $v = a + b \log (t_0 - t)$, in welcher v das Volum, t die Temperatur, t_0 die kritische Temperatur und a wie b Constanten bedeuten, mit gleicher Annäherung auch bei anderen Drucken gilt, sobald man nämlich bei den verschiedenen Drucken auch verschiedene numerische Werthe annimmt. Andere in Betracht kommende Gleichungen, wie die von van der Waals[2]): $(p + a/v^2).(v - b) = RT$, in welcher a/v^2 der Ausdruck der Cohäsion, T die absolute Temperatur, a, b und R Constanten sind; sowie von Mendelejeff[3]): $V_t = V_0/(1 - kt)$, worin k = dem „Modulus der Ausdehnung" ist, sind gar nicht, resp. nur bedingungsweise (für niedere Temperaturen und niedere Drucke) zulässig.

A. Bartoli und E. Stracciati[4]) machten kritische Bemerkungen über die Formel von Mendelejeff[5]) bezüglich der Ausdehnung von *Flüssigkeiten* sowie über die Angaben von Thorpe und Rücker[6]), betreffend die Beziehungen zwischen der *kritischen Temperatur* und der *Wärmeausdehnung*. Sie fanden, dafs die Mendeljeff'sche Formel, sowie die Angabe des Letzteren völlig ungenau bei Temperaturen seien, die oberhalb des Siedepunktes der Körper liegen. Da, wo die Mendelejeff'sche Formel $V = \frac{1}{1 - kt}$ anwendbar ist, ist der Modulus der Ausdehnung x der Formel $V_T = \frac{1}{1 - xT}$ (T = der absoluten Temperatur) für die verschiedenen Flüssigkeiten der absoluten *kritischen Temperatur* umgekehrt proportional.

E. H. Amagat[7]) construirte zur Erwirkung einer starken *Compressibilität* von *Flüssigkeiten*[8]) einen *Apparat* (*Druckpumpe*),

---

[1]) In der JB. f. 1878, 69 besprochenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1880, 61 f. — [3]) JB. f. 1884, 98 f. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — [5]) JB. f. 1884, 98 f. — [6]) Daselbst, 199. — [7]) Compt. rend. 103, 429. — [8]) JB. f. 1877, 70.

der im Original näher beschrieben ist und mittelst welchem Er im Stande war, einen Druck bis über 3000 atm. im Piëzometer auszuführen. Die Versuche betrafen zunächst nur *Wasser* und *Aethyläther*; Er fand folgende Daten:

Wasser von 17,6°		Aethyläther bei 17,4°	
Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts-coefficient	Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts-coefficient
1 und 262	0,0000429	1 und 154	0,000156
262 „ 805	0,0000379	154 „ 487	0,000107
805 „ 1334	0,0000332	487 „ 870	0,000083
1334 „ 1784	0,0000302	870 „ 1243	0,000063
1784 „ 2202	0,0000276	1243 „ 1623	0,000051
2202 „ 2590	0,0000257	1623 „ 2002	0,000045
2590 „ 2981	0,0000238	„ „ „	„

Bei 3000 atm. reducirte sich das Volum des Wassers auf $^1/_{10}$ und sein Compressibilitätscoefficient sinkt bis etwa zur Hälfte. Obschon dies in der Tabelle nicht angegeben ist, so wurde doch der Aether nicht minder wie das Wasser bis auf 3000 atm. comprimirt.

Aus einer gröfseren Abhandlung von M. C. Röntgen und J. Schneider [1]) über *Compressibilität* und *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten* ist Folgendes hervorzuheben: Als wirkliche Compressibilität bezeichneten Sie den Werth $-^1/v \, . \, \Delta v / \Delta p$, in welchem v das Volum und Δv die bei constanter Temperatur durch die Druckänderung Δp erzeugte Volumänderung der Flüssigkeit bedeutet; es wurde indefs der Schwierigkeit der Methode halber diese Compressibilität nicht bestimmt, sondern vielmehr die scheinbare, d. h. relative Werthe derselben. Sei nämlich γ_1 die Compressibilität des Materials, aus welchem das Piëzometer gefertigt ist, γ_2 diejenige des Wassers und γ_3 die

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 165 bis 213.

einer Lösung, sämmtliche Gröfsen bei der Temperatur von gemessen, so kann der Werth $c = \frac{\gamma_3 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$ bestimmt we welcher das relative Verhältnifs darstellt. Die hierfür dien Methode, welche im Original ausführlich beschrieben wurde, hier nicht erörtert werden, ebensowenig die Berechnung obigen Verhältnisses, und sollen nur die Resultate kurz erw werden, welche für folgende Körper sich ergaben: *Salpeters Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Schwefels Jodammonium; salpetersaures Ammon, Bromammonium, C ammonium, Ammoniumhydroxyd, schwefelsaures Ammon; lithium, salpetersaures Lithium, Bromlithium, Chlorlitl Lithiumhydroxyd, schwefelsaures Lithium; Jodkalium, sal saures Kalium, Bromkalium, Chlorkalium, Kaliumhydr schwefelsaures Kalium, schwefligsaures Kalium; Jodnat salpetersaures Natrium, Bromnatrium, Chlornatrium, Nat hydroxyd, schwefelsaures* und *kohlensaures Natrium.* Fol Tabelle giebt die Werthe von $c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)$; noch zu bemerken ist, dafs die 1500- resp. 700-moleki Lösungen die Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Molekül Substanz nach der Formel $n = \frac{1000000}{m} \cdot \frac{p}{100 - p}$ angeb welcher letzteren m das Molekulargewicht und p den Pr gehalt der (käuflich bezogenen) Lösung bedeutet.

Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilit

a) Der 1500-moleküligen Lösungen.

	H	NH_4	Li	K	N
J	—	0,910	0,888	0,869	0,8
NO_3	0,958	0,918	0,870	0,863	0,8
Br	0,960	0,900	0,869	0,862	0,8
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,8
OH	1,000	0,972	0,793	0,777	0,7
SO_4	0,920	0,741	0,655	—	-
CO_2	—	—	—	0,638	0,(

b) Der 700-moleküligen Lösungen.

	H	NH_4	Li	K	Na
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO_3	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO_4	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO_3	—	—	—	0,798	0,797

Aus diesen Werthen geht hervor, dafs die *Compressibilität* von *Lösungen* in naher Beziehung steht zu der Zusammensetzung der gelösten Substanz. Ersetzt man das Säureradical der untersuchten *Salze* durch ein anderes, so wird dadurch die Compressibilität in einem Betrage geändert, der nur wenig von der Natur des basischen Radicals abhängt. Danach scheint es, als ob die inzelnen (positiven oder negativen) Bestandtheile des gelösten Körpers und nicht die Verbindung selbst, in welcher diese vorommen, den hauptsächlichsten Einflufs auf die Compressibilität er Lösung haben. In der That läfst sich, conform dieser Anhauung, ungefähr die Compressibilität berechnen, wenn der ecifische Einflufs des betreffenden (negativen oder positiven) estandtheils der Substanz bekannt ist. Indefs ist die Compressilität einer Salzlösung etwas kleiner, als das arithmetische Mittel s den Compressibilitäten der gleich concentrirten Lösungen n Säure und Base. Ausnahmen von dieser Regel sind indefs nugsam zu verzeichnen. — Bezüglich der *Oberflächenspannung* er Capillarconstante α) wurde das derselben proportionale Proct aus Steighöhe und Dichte $= h.d$ untersucht und sind die haltenen Resultate in folgender Tabelle mit den relativen und ar molekularen Compressibilitäten zusammengestellt, welche tztere in oben angedeuteter Weise berechnet wurden:

Tabelle der relativen molekularen Compressibilität und der Oberflächenspannung.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relative mol. Compr.	Product $h . d$	relative mol. Compr.	Product $h . d$
HNO_3	0,990	110,60	0,980	109,75
HBr	0,986	110,88	0,972	110,40
HCl	0,976	111,12	0,954	110,88
HOH	1,000	111,45	1,000	111,45
H_2SO_4	0,984	111,55	0,942	112,49
NH_4J	0,979	112,25	0,960	113,14
NH_4NO_3	0,976	112,60	0,953	113,86
NH_4Br	0,973	112,89	0,951	114,33
NH_4Cl	0,961	113,06	0,933	114,48
NH_4OH	1,010	108,66	1,009	106,81
$(NH_4)_2SO_4$	0,887	113,99	0,808	116,91
LiJ	0,955	112,27	0,918	113,23
$LiNO_3$	0,945	112,81	0,893	114,22
$LiBr$	0,943	112,89	0,887	114,43
$LiCl$	0,933	113,20	0,868	115,01
$LiOH$	0,888	113,27	0,782	115,21
Li_2SO_4	0,827	114,23	0,682	117,61
KJ	0,954	112,46	0,913	113,58
KNO_3	0,948	112,61	0,901	113,92
KBr	0,947	112,78	0,894	114,68
KCl	0,931	113,18	0,872	114,79
KOH	0,884	113,45	0,779	115,54
K_2SO_4	(0,828)	(114,09)	—	—
K_2CO_3	0,813	115,44	0,669	118,23
NaJ	0,939	112,55	0,892	113,84
$NaNO_3$	0,934	112,88	0,878	114,25
$NaBr$	0,932	113,01	0,870	114,73
$NaCl$	0,922	113,20	0,849	115,05
$NaOH$	0,875	113,41	0,761	115,87
Na_2SO_4	0,817	114,14	—	—
Na_2CO_3	0,801	115,55	0,644	117,54

Aus der Tabelle wird eine Beziehung zwischen molekularer *Compressibilität* und *Oberflächenspannung* in dem Sinne erkannt, dafs innerhalb jeder Gruppe der Flüssigkeit mit der kleineren molekularen Compressibilität die gröfsere Oberflächenspannung zukommt. Ausnahmen bilden namentlich das Wasser und die Lösung von Natriumcarbonat; dagegen bestätigen besonders die Schwefelsäure-Lösungen die Regel.

G. van der Mensbrugghe[1]) hat in Fortsetzung Seiner früheren[2]) Untersuchungen nunmehr eingehend über die Unbeständigkeit des *Gleichgewichts* der Oberfläche von *Flüssigkeiten* gearbeitet, worin Er zum Schlusse kam, dafs eine freie flüssige Masse, die an der Oberfläche sich auswickelt, als ein Aggregat von *Molekülen* zu betrachten ist, welche schwingende Bewegungen ausführen und deren mittlere Entfernungen sich von der Oberfläche aus vermindern bis zu einer Tiefe, gleich dem Radius der Wirkungssphäre der molekularen *Anziehung*. Diese Anschauung ist in voller Uebereinstimmung mit derjenigen von Clausius über die Natur der Flüssigkeiten. — In einer zweiten Abhandlung[3]) über den gleichen Gegenstand zog Er aus der vorstehenden Definition des Zustandes der Oberfläche einer Flüssigkeit verschiedene Folgerungen, z. B. die der *Oberflächenspannung* als einer reellen Kraft, worauf indefs an diesem Orte nicht näher eingegangen werden kann.

W. F. Magie[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die *Oberflächenspannungen* von *Flüssigkeiten* fortgesetzt resp. ergänzt.

A. W. Reinold und A. W. Rücker[6]) brachten einen Aufsatz über die „Beziehungen zwischen Dicke und *Oberflächentension* flüssiger Häutchen", in welchem auch der Radius der *molekularen Anziehung* besprochen wurde, worauf indefs hier nicht näher eingegangen werden kann.

Eine Arbeit von K. Fuchs[7]) über den *Randwinkel* einander berührender *Flüssigkeiten* gehört fast ausschliefslich in das Gebiet

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 341 bis 355. — [2]) JB. f. 1885, 106. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **12**, 623 bis 643. — [4]) Sill. Am. J. [3] **31**, 189. — [5]) JB. f. 1885, 81; wo der Name Maggie zu corrigiren ist in Magie. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 441. — [7]) Ann. Phys. [2] **29**, 140.

der theoretischen Mechanik. Er vertrat darin die Ansicht, die *Moleküle* im Inneren einer Flüssigkeit sämmtlich gesä (gebunden?), während die an der Oberflächenhaut liegenden nahmslos ungesättigt (nicht völlig gebunden?) seien, indem jenige Theil der Attractionssphäre, der über die Oberfläche ausragt, keine Flüssigkeitsmoleküle enthält. Wenn also die (fläche einer Flüssigkeit vergröfsert wird, so werden Binnem küle in Grenzhautmoleküle, d. h. gesättigte in ungesättigte, wandelt.

Aus einer Abhandlung von D. Mendelejeff [1]) über die den Veränderungen des *specifischen Gewichts* beurtheilte cl sche Verbindung (Association) der *Schwefelsäure* mit Wasser im Auszuge kaum wiederzugeben ist, sei Folgendes hervorgeh Eine neue, in Gemeinschaft mit W. Pawlow und Tischtsch ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts bei 0° glichen mit Wasser von 4°) im luftleeren Raume ergab das in untenstehenden Tabelle enthaltene Resultat, in welcher Ta s das specifische Gewicht und m die Anzahl der mit H_2SO_4 bundenen Wassermoleküle vorstellt.

$m = 400$	$s = 1,0099$	$m = 12,5$	$s = 1,2345$	$m = 1$	$s = 1,$
200	1,0192	10	1,2760	0,5	1,
100	1,0372	5	1,4314	0	1,
50	1,0716	2,5	1,6102	— 0,2	1.
25	1,1336	2	1,6655	— 0,4	1,

Die Veränderung des specifischen Gewichts s mit der peratur wurde nach früheren Beobachtungen wesentlich Kremers und Marignac [2]) bestimmt und dafür der Ausdehn modulus k, entsprechend der Gleichung $s = s_0\,(1 - kt)$ in nung gebracht. Innerhalb enger Grenzen jedoch (20°) mufst Bedeutung von k nach der Formel $k = ds/(s_0\,dt)$ berechnet den, da beim Wasser k mit der Temperatur stark zunimmt

[1]) Ber. 1886, 379 bis 389. — [2]) JB. f. 1870, 105.

der concentrirten Schwefelsäure dagegen abnimmt. Das Resultat enthält die folgende Tabelle, in welcher k mit -10000 multiplicirt ist.

$m H_2O$	$-10000\,k$ bei t^0				
	$t = 10^0$	30^0	50^0	70^0	90^0
Wasser	0,85	3,0	4,5	5,8	6,6
$m = 100$	2,25	3,8	4,7	5,7	6,3
25	4,76	5,0	5,3	5,6	6,0
12,5	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7
6	5,6	5,6	5,4	5,3	5,2
2	5,8	5,6	5,4	5,3	5,2
1	6,2	6,0	5,8	5,7	5,5
0	5,61	5,3	—	—	—

Aus diesen Thatsachen eine einfache Formel für die Beziehungen des specifischen Gewichts der Schwefelsäure zu ihrem molekularen Wassergehalt abzuleiten, ist man nicht im Stande, und zwar nach Mendelejeff deshalb nicht, weil bei der Bildung ihrer Lösungen nicht nur einfache *Molekülverbindungen* entstehen, sondern, etwa durch gleichzeitige Zersetzung, zugleich andere Schwefelverbindungen als die Schwefelsäure, oder auch eine *Dissociation* stattfindet, welche (wie bei der Salmiaklösung) erst später wieder ausgeglichen wird. Ein derartig verwickelter Procefs läfst natürlich eine algebraische Verallgemeinerung nicht zu, namentlich aber dann nicht, wenn es sich ergiebt, dafs die entstehenden atomistischen oder Molekülverbindungen (letztere von Wasser und Schwefelsäure) eine abweichende Volumgröfse zeigen. Nach der im Original gegebenen Zeichnung (eine Löslichkeitscurve darstellend) sowie auch der obigen Tabelle treten nun bei der Bestimmung des *Ausdehnungsmodulus* k drei besondere Zusammensetzungen hervor, und zwar 1) die etwa 30procentige Lösung, für welche k bei allen Temperaturen constant ist; 2) die

etwa 85procentige Lösung, bei welcher k das Maximum erreicht; 3) die Lösung mit 100 Proc., die das Maximum giebt. Die er Lösung entspricht der Zusammensetzung $2 H_2SO_4 . 25 H_2O$ (12,5), die zweite dem *Dihydrat* $H_2SO_4 . H_2O$; die dritte dem M *hydrat* H_2SO_4. Dem Körper $H_2SO_4 . H_2O$ kommt nach K rausch[1]) zudem ein relatives, dem einfachen Hydrat H_2SO absolutes Minimum des *elektrischen Leitungsvermögens* zu. F ergab sich, dafs, wenn p die Gewichtsprocente, s das speci Gewicht der Lösung und s_0 dasjenige von Wasser bezeichnet Ausdruck $p/(s - s_0)$ nicht (wie bei Salzen gewöhnlich der Fal mit der Veränderung von p eine regelmäfsige Veränderun leidet; jedoch lassen sich bei der graphischen Darstellung d Abhängigkeitsverhältnisses besondere Eigenthümlichkeiten merken. Diese bestehen darin, dafs die Verbindungen der F $H_2SO_4 . 100 H_2O$ $[p/(s - s_0) = 138,4]$, $H_2SO_4 . H_2O$ $[p/(s -$ $106,35]$ und H_2SO_4 $[p/(s - s_0) = 117,25]$ durch besondere Cu punkte scharf hervortreten. Aehnlich ist es mit den We des Differentialquotienten ds/dp, nach welchen wieder Verbindungen $H_2SO_4 . 100 H_2O$ $(ds/dp = 0,0072)$ und H $(ds/dp > 0,0140)$, sodann aber das *Trihydrat* $H_2SO_4 . 2 H_2O$ ($= 0,0120)$ durch Curvenunterbrechungen sich bemerkbar ma Endlich untersuchte Er die *Contraction* der Schwefelsäure-L gen, welche früher von Ure (1822), Bineau[2]) und Andere prüft worden war. Bezeichnet man mit q die Contractio 100 Thle. Säure $(q = \frac{p}{s_1} + \frac{100 - p}{s_0} - \frac{100}{s}$, in welcher Gleic s das specifische Gewicht einer Lösung bedeutet, die p Pro H_2SO_4 vom specifischen Gewicht s, und $100 - p$ Procente W vom specifischen Gewicht s_0 enthält) und mit C die Contra auf 100 Vol. $(C = q\,s)$ der entsprechenden Lösung, so erhält die Werthe der letzteren (für 0°), wie in folgender Tabelle ni gelegt.

[1]) JB. f. 1876, 116. — [2]) JB. f. 1847 und 1848, 371.

C =	8,80	9,83	10,24	10,50	10,44	9,97
m =	5	$3^1/_2$	$2^1/_2$	2	$1^3/_7$	$1^1/_9$
p =	52,13	62,02	68,53	73,13	79,22	83,05
s =	1,4314	1,5370	1,6102	1,6655	1,7382	1,7802

Bei 100° erhält man für gleiche Werthe von m und p (s_0 = 1,5654, s_1 = 1,7557) folgende von C:

C = 7,89 9,00 9,53 9,80 9,60 8,99

Hieraus ist zu ersehen, dafs die gröfste Contraction dem Trihydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$ entspricht; die Lage dieses Punktes verändert sich zwischen 0 und 400° nicht, obwohl die absolute Gröfse von C allerdings eine erhebliche Aenderung (z. B. von 0 bis 100°) erfährt. — Obschon obigen Untersuchungen zufolge bei der Schwefelsäure wesentlich die *Hydrate* H_2SO_4, $H_2SO_4 . H_2O$, $H_2SO_4 . 2H_2O$, $2H_2SO_4 . 25H_2O$ und endlich $H_2SO_4 . 100H_2O$ zu Tage treten, so liegt nach Mendelejeff doch kein Grund vor, in anderen als den dieser Zusammensetzung entsprechenden Lösungen der Schwefelsäure lediglich Moleküle dieser Art anzunehmen; vielmehr ist wahrscheinlich in jeglicher Lösung eine Association verschiedener Moleküle vorhanden, zumal es eine bekannte Thatsache ist, dafs aus dem Hydrat H_2SO_4 sich das Anhydrid SO_3 ausscheiden kann.

In einer Fortsetzung der obigen Untersuchungen hat D. Mendelejeff[1]) auch die *Wärmetönung* als Kennzeichen der Verbindung der *Schwefelsäure* mit Wasser näher untersucht, indem er sich hauptsächlich dabei der Daten von Thomsen[2]) bediente. Er fand, dafs, wenn man die Zusammensetzung der Lösung durch $H_2SO_4 . mH_2O$ bezeichnet und durch R die entsprechende Wärmetönung bei Verdoppelung der Wassermenge, man erhält:

[1]) Ber. 1886, 400. — [2]) JB. f. 1870, 127 f.

$m =$	1	3	5	7	9	19	3
$R_1 =$	6379	4738	3690	3127	2690	1304	389
$m =$	59	79	99	119	199	399	79
$R_1 =$	236	193	174	202	207	248	328

In dieser Reihe betrifft das Minimum der Wärmetönung Säure der ungefähren Formel $H_2SO_4 . 100 H_2O$, während Maximum in der Formel $H_2SO_4 . H_2O$ sich äufsert. — Was fe den Zusammenhang der Wärmetönung mit der *Contraction* be so fand Er, dafs erstere sich in analoger Weise wie letztere der Zusammensetzung der Lösung ändert. Dies zeigt folg Tabelle, in welcher m gleich der Anzahl der zum Monohy H_2SO_4 hinzutretenden Moleküle Wasser; M das entspreche Molekulargewicht; p den Procentgehalt an H_2SO_4; R die An der M (in Gewichtstheilen) entsprechenden Calorien, mithin diejenige Anzahl der Calorien, welche auf 1 Thl. der Lösung k men; Q die auf 100 Vol. Lösung gehende Anzahl Calorien; s specifische Gewicht (im leeren Raum) bei 18°, bezogen auf Wa von 4°; V das specifische Volum $= M/\delta$; r die Contraction M Theile; $r . 100/M$ die Contraction auf 100 Thle. Lösung; C Contraction auf 100 Vol. Lösung; c die Wärmecapacität der sung bei 16 bis 20° nach Marignac[1]); endlich T die Zuna der Temperatur bei der Bildung der Lösung $H_2SO_4 . m H_2O$ deuten. Aus dieser Tabelle sind zwei, im Original abgebil Curven entworfen, welche sowohl den Verlauf der Calorien Q auch denjenigen der Contraction C zeigen:

[1]) JB. f. 1870, 105.

n	M	p Proc.	R	$\frac{R}{M}$	Q	s	V	r	$\frac{r.100}{M}$	C	c	$T = \frac{R}{cM}$ Grad
[illegible]asser	18	0	—	0	0	0,9986	18,02	—	0	0	1,000	0
400	7298	1,34	17 314	2,37	239	1,0083	7238	25,1	0,34	0,35	0,988	2,4
200	3698	2,65	17 066	4,61	469	1,0166	3638	20,5	0,55	0,56	0,975	4,7
100	1898	5,16	16 859	8,88	918	1,0331	1837	18,6	0,98	1,01	0,954	9,3
49	980	10,00	16 684	17,02	1 816	1,0665	918,9	17,7	1,81	1,93	0,914	18,6
31	656	14,94	16 502	25,16	2 772	1,1020	595,28	16,79	2,56	2,82	0,876	28,7
19	440	22,27	16 256	36,95	4 276	1,1572	380,23	15,66	3,57	4,15	0,821	45,0
15	368	26,63	15 867	43,12	5 138	1,1916	308,83	14,96	4,07	4,85	0,792	54,4
9	260	37,69	14 952	57,51	7 387	1,2845	204,41	13,24	5,09	6,54	0,701	82,1
7	224	43,75	14 257	63,65	8 522	1,3389	167,26	12,34	5,51	7,37	0,646	98,5
5	188	52,13	13 108	69,73	9 879	1,4169	132,69	10,86	5,78	8,19	0,576	121
[illegible]	152	64,48	11 137	73,27	11 334	1,5469	98,262	9,245	6,09	9,41	0,500	146
[illegible]	138	73,14	9 418	70,28	11 584	1,6481	81,306	8,177	6,10	10,06	0,470	149
1	116	84,48	6 379	54,99	9 757	1,7742	65,383	6,076	5,24	9,29	0,432	127
H_2SO_4	98	100	—	0	0	1,8340	53,435	—	0	0	0,331	0

Die Werthe von T sind, weil sie sich auf Temperaturen von 16 bis 20° beziehen, gröfser als in Wirklichkeit, da die specifischen Wärmen der Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur zunehmen[1]). Das Maximum für Q und C entspricht dem *Schwefelsäuretrihydrat*, $H_2SO_4 . 2 H_2O$; woraus indefs füglich nicht gefolgert werden kann, dafs in sämmtlichen Lösungen von Schwefelsäure nur oder doch wesentlich das Trihydrat vorhanden wäre.

Ch. Blarez[2]) hat von Neuem[3]) die Sättigungscapacität der *Phosphorsäure* zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht, behufs Bestimmung der absoluten *Acidität* der *Flüssigkeiten* des *Organismus*. Indem Er als Indicatoren *Phenolphtaleïn*, *Cochenille* oder *Helianthin* verwendete, fand Er mit Baryt, Strontian und Kalkwasser, dafs die Basicität der *Phosphorsäure*

---

[1]) Siehe JB. f. 1870, 88 (Pfaundler) und 105 (Marignac). — [2]) Compt. rend. 103, 264. — [3]) Berthelot und Louguinine, JB. f. 1875, 69.

über drei hinausgehe. Zur Operation schüttelte Er die verdün
Säure von bestimmtem Gehalt in einer grofsen Flasche mit ein
bestimmten Volum nitrirten starken *Kalk*wassers im Ueberschu
liefs danach die Gesammtmasse in einem grofsen Gefäfs ü
gebranntem Kalk sich absetzen, gofs hiervon ab, filtrirte sod
unter Abschlufs der Luft und bestimmte den überschüssi
Kalk im ablaufenden Filtrat. Das Mittel der so erhaltenen Da
ergab das Resultat, dafs sich in obiger Art eine (unlöslic
Verbindung bilden kann von annähernd der Formel $P_2O_5(CaO$
welche stark basische Eigenschaften besitzt und durch Was
(Auswaschen) in ein weniger basisches Product sich dissoc
von der Formel $P_2O_5(CaO)_{3,3}$. Man kann daher sagen, dafs
absolute Basicität der Phosphorsäure zu bestimmen unmögl
ist, da diese Basicität nichts Absolutes besitzt, indem die Sä
den Umständen gemäfs gegen die Basen wirkt. Und da
Phosphorsäure wie die Phosphate einen integrirenden Bestandt
des Organismus ausmachen, so ist es unmöglich, die absol
Acidität der thierischen Flüssigkeiten zu bestimmen, wenigst
nicht derjenigen des empfangenden Körpers. — Aehnliche Resul
wie mit Kalk wurden auch mit Strontian und Baryt erhalt
das zumeist basische *Baryumsalz* besafs annähernd die Zusamm
setzung $P_2O_5(BaO)_{3,45}$; ein anderes $P_2O_5(BaO)_{3,2}$; letzteres
steht durch Auswaschen des ersteren in obiger Art (bis zur N
tralität der Waschwässer).

Th. Thomsen[1]) versuchte auf Grundlage der Kennt
des specifischen *Drehungsvermögens* der entsprechenden S
stanzen und in Fortsetzung Seiner früheren[2]) Untersuchun
zu entscheiden, ob die Existenz von *Doppelsalzen* oder *sau*
Salzen in wässerigen *Lösungen* angenommen werden könne,
ob nicht vielmehr solche Körper beim Auflösen in ihre Com
nenten, resp. Säure und neutrales Salz zerfallen. Wird näm
angenommen, dass jene Verbindungen wirklich in wässer
Lösung bestehen, so darf gefolgert werden, dafs das Drehu
vermögen derselben abweichend sei von der Summe dessel

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 74 bis 91. — [2]) JB. f. 1885, 87.

für die einzelnen Bestandtheile, welche letztere aber sich zeigen würde, wenn die Doppel- und sauren Salze sich beim Auflösen zersetzten. Aus früheren Untersuchungen von Landolt[1]) geht nun bereits hervor, dafs das molekulare Drehungsvermögen $(m)_D$ der sauren weinsauren Salze gleich der Summe desjenigen der Weinsäure und ihrer entsprechenden neutralen Salze war. Die neuen Untersuchungen von Thomsen betrafen nunmehr das neutrale *weinsaure Natrium* und zwar sowohl das krystallisirte $(+2H_2O)$ als das wasserfreie (für welches die Daten aus ersterem berechnet wurden), ferner das *saure* Salz und das *weinsaure Kalium-Natrium*, sowie endlich das weinsaure Natrium in Gegenwart von salpetersaurem Natrium. Das neutrale Natriumsalz wurde durch Fällen mit Alkohol aus der Lösung völlig gereinigt. Für dieses giebt die folgende Tabelle die entsprechenden Daten; d bedeutet das specifische Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von 4°, $C = P.d$ die „Concentration", d. h. die Anzahl von Grammen in 100 ccm Flüssigkeit, α_D die abgelesene Drehung (für die Röhrenlänge von 200 mm), $(\alpha)_D$ das specifische Drehungsvermögen für das krystallisirte Salz und $(m)_D$ die Molekularrotation $= \frac{(\alpha)_D . m}{100}$, in welcher Gleichung m = dem Molekulargewicht ist.

Weinsaures Natrium, $Na_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$.

Nr.	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
15° 1	1,2395	45,59	22,10°	24,25°	55,77°	—	—
4	1,1135	20,50	10,47	25,54	58,74	—	—
6	1,0550	9,71	5,05	26,01	59,83	—	—
7	1,0170	3,11	1,63	26,19	60,23	—	—

[1]) JB. f. 1873, 172 f.

Nr.		d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
20°	1	1,2375	45,51	22,10°	24,28°	55,84°	55,85°	÷ 0,01°
	2	1,2065	38,90	19,18	24,66	56,71	56,76	÷ 0,05
	3	1,1400	25,87	13,11	25,34	58,29	58,37	÷ 0,08
	4	1,1115	20,46	10,49	25,63	58,95	58,95	0
	5	1,0805	14,69	7,59	25,82	59,39	59,52	÷ 0,13
	6	1,0535	9,69	5,05	26,06	59,94	59,94	0
	7	1,0160	3,11	1,64	26,35	60,60	60,40	+ 0,20
25°	1	1,2355	45,43	22,15	24,38	56,07	—	—
	4	1,1095	20,42	10,52	25,76	59,25	—	—
	6	1,0520	9,68	5,09	26,28	60,44	—	—
	7	1,0150	3,11	1,64	26,31	60,52	—	—

Die berechneten Werthe ergaben sich nach der Gleichung $(m)_D = 60{,}56 \div 0{,}04647\,P \div 0{,}002216\,P^2$, welche wiederum aus den Resultaten der Versuche 1, 4 und 6 bei 20° erhellten. Aus diesen ging im Uebrigen hervor, dafs, entgegen den Anschauungen von Landolt[1]), allerdings die Concentration von bedeutendem Einflufs auf das Drehungsvermögen des Salzes ist; die Temperatur ist es weniger. Für folgende Temperaturen ergaben sich noch folgende Gleichungen zur Berechnung des molekularen Drehungsvermögens: für 15° $(m)_D = 60{,}75 \div 0{,}08314\,P \div 0{,}001418\,P^2$; für 25° $(m)_D = 61{,}35 \div 0{,}08478\,P \div 0{,}001594\,P^2$; für 30° $(m)_D = 60{,}20 \div 0{,}06087\,P \div 0{,}005198\,P^2$. Mit steigender Verdünnung wächst also das molekulare Drehungsvermögen des Salzes. Die Versuche der Bestimmung des Drehungsvermögens vom weinsauren Natrium + Salpeter sollten wesentlich entscheiden, ob man annehmen dürfe, dafs jenes mit seinem Krystallwassergehalt sich in Lösung befinde, zumal besondere Experimente mit Erhitzen zeigten, dafs das Krystallwasser hierdurch nur schwierig zu entfernen war. Es ergab sich, dafs (bei 20°) selbst in Gegenwart des wasserfreien Salpeters angenommen werden müsse, es sei das *weinsaure Natrium* als *Hydrat* in Lösung, da nach der obigen Interpolationsformel $(m)_D$ für 20° die berechnete

[1]) Vgl. JB. f. 1873, 173.

Wassermenge gleich der angewendeten (aus der Concentration $C = P.d$ hervorgehend) war und somit diejenige des Hydratwassers sich nicht hinzuaddirt hatte. — Die in folgender Tabelle mit *saurem weinsaurem Natrium* niedergelegten Versuche ergaben, dafs beim Auflösen eine Spaltung desselben in Säure und neutrales Salz *nicht vollständig* stattfindet.

Saures weinsaures Natrium, $NaHC_4H_4O_6 . H_2O$.

	P	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$ mol. Rot. f. P Proc. Weinsäure	$(m'')_D$ mol. Rot. f. P Proc. kryst. Tartrat	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$
15°	7,62	1,0400	7,93	3,46°	21,85°	41,52°	20,11°	60,03°	40,07°
	6,35	1,0325	6,55	2,82	21,56	40,96	20,41	60,16	40,28
20°	8,89	1,0450	9,28	4,06°	21,84°	41,51°	20,53°	59,97°	40,25°
	7,62	1,0390	7,92	3,46	21,88	41,57	20,82	60,08	40,45
	6,35	1,0310	6,55	2,86	21,84	41,51	21,13	60,18	40,65
25°	10,16	1,0510	10,68	4,73°	22,12°	42,03°	20,89°	60,33°	40,61°
	8,89	1,0435	9,27	4,05	21,85	41,52	21,17	60,47	40,82
	7,62	1,0375	7,90	3,49	22,10	41,98	21,45	60,61	41,03
	6,35	1,0300	6,54	2,85	21,77	41,37	21,73	60,75	41,24
30°	12,70	1,0630	13,50	6,06°	22,47°	42,69°	20,95°	60,13°	40,54°
	10,16	1,0490	10,65	4,73	22,19	42,16	21,50	60,28	40,89
	8,89	1,0420	9,26	4,09	22,07	41,94	21,77	60,33	41,05
	7,62	1,0360	7,89	3,52	22,29	42,34	22,04	60,36	41,20
	6,35	1,0290	6,54	2,86	21,88	41,58	22,32	60,38	41,35

Die berechneten Werthe ergeben sich zwar sämmtlich kleiner als die gefundenen, obschon einige diesen sehr nahe kommen. Sie variiren indefs mit der Concentration und der Temperatur, und da die Abweichungen bei den concentrirtesten Lösungen für gleiche Temperaturen am gröfsten sind, mit steigender Verdünnung aber gegen 0 convergiren, so kann man sagen, dafs das saure weinsaure Natrium erst bei unendlicher Verdünnung vollständig in normales Salz und Säure zerfällt, während bei wachsender Abnahme der Concentration allerdings wachsende

Zersetzung eintritt. Analog verhält sich das *saure äpfelsaure Kalium*, wie die Berechnungen nach den Untersuchungen von Schneider[1]) lehrten. — Auch für das Drehungsvermögen des *weinsauren Kaliums* stellte Er die nöthigen Versuche an und construirte eine entsprechende Tabelle, welche zeigte, dafs zwar wie beim Natriumsalz die *Concentration* der Lösung auf die Rotation bedeutenden Einflufs besitzt, indefs in dem Sinne, dafs dieselbe mit steigender Verdünnung abnimmt. Für die Temperaturen 15°, 20° und 25° ergab sich das molekulare Drehungsvermögen folgenden Gleichungen gemäfs: 15° $(m)_D = 62{,}28 + 0{,}2091\ P \div 0{,}001467\ P^2$; 20° $(m)_D = 62{,}42 + 0{,}2405\ P \div 0{,}002449\ P^2$ und 25° $(m)_D = 62{,}97 + 0{,}2149\ P \div 0{,}002240\ P^2$. Gegenüber endlich dem sauren weinsauren Natrium erschien das *weinsaure Kalium-Natrium* als ein selbst in starken Lösungen sehr leicht in seine Componenten zersetzbares Salz, so dafs, wie nachstehende Tabelle lehrt, in der That das Drehungsvermögen des Doppelsalzes als die Hälfte der Summe desselben für das Natrium- + Kaliumsalz erschien.

	p $C_4H_6O_6$	Na_2 $(m)_D$	K_2 $(m)_D$	Mittelwerth	NaK $(m)_D$	Differenz
15°	24,06	55,77°	67,92°	61,84°	61,56°	0,28°
	18,05	57,36	66,88	62,12	61,87	0,25
	12,00	58,74	65,58	62,16	62,13	0,03
	6,00	59,83	64,05	61,94	61,89	0,05
20°	24,00	55,84	67,90	61,87	61,59	0,28
	18,05	57,58	67,15	62,37	61,98	0,39
	12,00	58,95	65,97	62,46	62,52	÷ 0,06
	6,00	59,94	64,40	62,17	61,99	0,18
25°	24,00	56,07	67,80	61,93	61,76	0,17
	18,05	57,78	67,16	62,47	62,05	0,42
	12,00	59,25	66,13	62,69	62,58	0,11
	6,00	60,44	64,74	62,59	61,87	0,72

[1]) JB. f. 1881, 142.

W. Müller-Erzbach[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Untersuchungen über die Dissociation wasserhaltiger *Salze* die *Constitution* derselben nach ihrer *Dampfspannung* bei gewöhnlicher Temperatur erörtert. *Chlorcalcium* mit 5 bis 6 Mol. Wasser besitzt bei 16° die relative Spannung 0,12, mit 3 bis 4 Mol. diejenige von 0,08, mit 2 Mol. von 0,012, mit 1 Mol. endlich eine nicht mehr wahrzunehmende Dissociationsspannung. In Folge dessen könnte die Formel des wasserhaltigen Chlorcalciums ausgedrückt werden durch $([(CaCl_2 . H_2O) . H_2O] . 2 H_2O) . H_2O . H_2O$. Die Spannung der gesättigten *Lösung* des Salzes betrug 0,34 bei 16°, so dafs dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur dann aufhören mufs zu zerfliefsen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 Proc. beträgt, was selten vorkommen dürfte. Die Verwitterung des krystallisirten Salzes ist nur in einer Atmosphäre von weniger als 12 Proc. Feuchtigkeit möglich. *Chlormagnesium* zeigte (zwischen 12 und 22°) beim Gehalt von 6 Mol. Wasser eine relative Spannung von 0,012 bis 0,016, mit 2 Mol. eine solche von 0,0013, während diejenige der gesättigten Lösung 0,27 betrug. Demgemäfs wäre seine Formel $(MgCl_2 . 4 H_2O) . 2 H_2O$. *Chlorkobalt* läfst bei 12 bis 14° 4 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,20 verdunsten, wonach die Dissociation eine minimale wird; man hätte demnach hierfür die Formel $(CoCl_2 . 2 H_2O) . 4 H_2O$. Von *Bromnatrium* entweicht bei der gleichen Temperatur sämmtliches Wasser mit der relativen Spannung 0,26; wonach seine gebräuchliche Formel $NaBr . 2 H_2O$ [oder nach Müller-Erzbach $(NaBr)_2 . 4 H_2O$] die richtige wäre. *Manganchlorür* verliert bei 16 bis 17° die Hälfte seines Wassers mit der relativen Spannung 0,18; die anderen beiden Moleküle, wie schon von Anderen gefunden, nicht gleichmäfsig, sondern das eine davon bei 121°, das letztere bei 150°. Man hätte also zu formuliren $[(MnCl_2 . H_2O) . H_2O] . 2 H_2O$; die gesättigte Salzlösung hat bei 9° die relative Spannung 0,50. *Chlorbaryum* endlich giebt zwischen 12 und 14° das erste Molekül Wasser mit der Spannung 0,005, das zweite mit derjenigen von 0,03 ab; woraus die Formel $(BaCl_2 . H_2O) . H_2O$ sich ergeben würde.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 623; Ber. 1886, 127. — [2]) JB. f. 1885, 213.

Seine gesättigte Lösung zeigte die relative Spannung von 0,89 bei 19°.

Derselbe[1]) hat für andere *Salze* die obigen Untersuchungen ergänzt. *Salpetersaures Calcium*, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, verliert die 4 Mol. Wasser gleichmäfsig mit der relativen Dampfspannung 0,06 bis 0,07; weshalb die obige Formel als richtig gesetzt werden kann. Hingegen läfst sich aus demselben durch Hinstellen seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure ein weifses *Salz* der Zusammensetzung $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ abscheiden, von dessen Wassermolekülen eines mit der relativen Spannung 0,10 bis 0,11, die beiden anderen mit einer solchen von 0,04 entweichen. Dieser Körper würde daher dem Ausdruck $[Ca(NO_3)_2 . 2H_2O] . H_2O$ gemäfs zu betrachten sein. *Salpetersaures Strontium*, $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, verhielt sich dem obigen Calciumsalz völlig analog; seine relative Dampfspannung betrug 0,61 bei 12,4°; hierfür darf also auch die übliche Formel gelten. Dagegen mufs *salpetersaures Zink* dem Schema $[(Zn(NO_3)_2 . 3H_2O) . H_2O] . 2H_2O$ gemäfs constituirt gelten, da es 2 Mol. Wasser zunächst und zwar mit der relativen Dampfspannung 0,18 bei 16,1°, dann das dritte Molekül mit der Spannung 0,025 abspaltete; hiernach wurde diese unmerklich. *Barymhydroxyd* verliert zunächst 1 Mol. Wasser mit der Tension 0,88 bis 0,92, sodann 5 mit der Spannung 0,18 bis 0,22, das siebente mit 0,10 bis 0,12, wonach noch 1 Mol H_2O beim Oxyd verblieb. Daher würde für dasselbe die Constitutionsformel $([(Ba(OH)_2 . H_2O) . H_2O] . 5H_2O) . H_2O$ aufzustellen sein. *Strontiumhydroxyd* verhält sich anders, da es 1 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,73 bei 17,6°, sechs mit 0,27 bei 18,5° abgiebt, während das letztere bei der Verbindung verbleibt; wonach seine nähere Constitution durch die Gruppirung $[(Sr(OH)_2 . H_2O) . 6H_2O] . H_2O$ zu formuliren wäre.

Sp. U. Pickering[2]) gelangte in einem Aufsatze über *Krystallisations-* und *Constitutionswasser*, welcher wesentlich nur bekannte Daten enthält, zu folgenden (im Original zu 10 aneinander gereihten) Schlufsbetrachtungen. 1) Die Anschauung, dafs die

[1]) Ber. 1886, 2874. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 411 bis 432.

Sulfate (*schwefelsaures Magnesium*) ein oder zwei Moleküle Constitutionswasser enthalten, findet durch deren Bildungsweise, Zusammensetzung und chemisches Verhalten keine Bestätigung. 2) Ob ein gegebenes *Salz* ein wirkliches neutrales oder basisches Salz ist, hängt von der Natur des in ihm enthaltenen Metalles ab. Diejenigen *Metalle*, welche am leichtesten den Wasserstoff der Säure vertreten (*Alkalimetalle*) haben die geringste Neigung zur Bildung basischer Salze. 3) Die thermochemischen Untersuchungen der *Wärmebindung* oder -entbindung bei der Bildung von niederen oder höheren *Hydraten* oder auch die *specifische Wärme* der letzteren giebt keine bestimmten Anhaltspunkte, zu entscheiden, ob die Wassermoleküle eines Salzes sämmtlich gleichmäfsig gebunden sind oder nicht. 4) Obschon die Experimente erweisen, dafs in den festen Hydraten des *Magnesiumsulfats* das *Volum* des Wassers bei den niederen geringer als in den höheren ist, so ist der Unterschied doch so gering, dafs sich für das Volum eines jeden Hydrats keine bestimmte Zahl angeben läfst; ein Molekül Wasser dieses Salzes unterscheidet sich zwar (wie auch aus dem sonstigen Verhalten des Salzes hervorgeht) darin deutlich von den übrigen, aber daraus läfst sich noch nicht bestimmt folgern, dafs dieses Wasser sogenanntes Constitutionswasser vorstelle. 5) Es ist daher kein Grund vorhanden, die Wassermoleküle eines hydratischen Salzes allgemein nicht sämmtlich in gleicher Art an das Salzmolekül gebunden sich zu denken; umgekehrt läfst sich aber auch für eine sogenannte „symmetrische“ Constitution von hydratischen Salzen kein strikter Beweis erbringen.

W. W. J. Nicol[1]) behandelte in drei Aufsätzen, von denen der eine eine Polemik gegen Sp. U. Pickering[2]) enthält, die Frage, ob ein mit Wasser krystallisirendes *Salz* beim Auflösen in diesem sein *Krystallisationswasser* zurückhält oder nicht. Er schlofs aus Thomsen's[3]) Untersuchungen über die

---

[1]) Chem. News **54**, 53, 191; Chem. Soc. J. **49**, 690; auch Monit. scientif. [3] **16**, 1137; vgl. dessen Arbeiten über Salzlösungen, JB. f. 1883, 89; f. 1884, 112; f. 1885, 91. — [2]) Oben S. 146 f. — [3]) Siehe dessen „thermochemische Untersuchungen“, besprochen JB. f. 1885, 181 ff.

gleiche Neutralisationswärme löslicher Basen und Säuren Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure mit K dafs in *Lösung* ein *Salzhydrat* nicht bestehen kann, da einig so geformten Salze mit Wasser, andere ohne dieses krystalli Dafs ein mit Hydratwasser versehenes Salz sich mit Wä absorption, ein wasserfreies gewöhnlich mit Wärmeentbin sich in Wasser löst, ist für die Frage nicht entscheidend, in diesem Procefs eine Aenderung des thermischen Vorg stattfindet, beruhend auf dem Uebergang des Wassers vom f zum flüssigen Zustande. Im Uebrigen ist nicht die geringst ziehung beobachtet zwischen der Hydratationswärme und Anzahl der Wassermoleküle in einem Hydrat. — Was ferne volumchemischen Vorgänge betrifft, so zeigen dieselben gleic an, dafs zwar die verschiedenen Arten von Salzen resp. di verschiedenen Säuren gebildeten Salze unter sich verschie Molekularvolum besitzen, nicht aber, dafs analoge Salze mi schiedenem Hydratwasser bestimmte Verschiedenheiten z Die Salze des *Kaliums* mit verschiedenen Säuren besitzen g über den gleichen des *Natriums* eine gleiche Differenz des *kularvolums* von 10,4, obschon dieselben bekanntlich mit seh schiedenen Mengen Hydratwasser krystallisiren. Lediglich Constitutionswasser übt darauf eine Wirkung aus [1]).

Miss E. M. Farrer und Sp. U. Pickering [2]) haben in schlufs an die Arbeit des Letzteren [3]) über *Krystallisations* die Hydratisirung von *Salzen* an einem Beispiel: *Mangan* $Mn Cl_2 . 4 H_2O$, näher beleuchtet. Wird dieses Salz auf 1 trockener Luft erhitzt, so verliert es nur 3 Mol. Wasser un bei der Temperatur von 200 bis 230° entweicht das 4. Mo das heifst nicht glatt. Denn es fand sich vielmehr, dafs da mehr analysirte Salz in der That noch 2,5 Proc. Wasser e und dafs statt des letzten Restes hiervon aus dem Körper in Form von Chlorwasserstoffsäure sich aus dem Molekül spalten hatte, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Ma oxydul. Es gelang in analoger Weise nicht, aus dem Dopp

[1]) Pickering, S. 146 f. — [2]) Chem. News 53, 279. [3]) Oben

Manganchlorür-Chlorammonium, $MnCl_2 . 4 NH_4 Cl . 3 H_2O$, welches Sie aus den Componenten bereiteten, das Krystallisationswasser durch Erhitzen zu entfernen; denn selbst bei 100° entwich neben Wasser schon Chlorammonium und nach längerem Erhitzen auf 200° hatte sich das letztere vollständig, nicht aber sämmtliches Wasser verflüchtigt, so daſs etwa 4 Proc. des Salzes oxydirt waren. Bei anderen Salzen, nicht nur Chloriden, sondern Phosphaten, Ferrocyaniden, Nitraten u. s. w. constatirten Sie ein gleiches Verhalten, so daſs das sogenannte Krystallisationswasser allgemein nicht durch einfaches Erwärmen auszutreiben wäre. — Die oben erwähnte Oxydation des Mangans zu Chlorür unter Verlust von Chlor als Salzsäure schreibt Er *nicht direct* einer Wirkung des Krystallisationswassers auf das Chlorür zu, sondern Er meint, daſs das Wasser selbst (obschon nicht Constitutionswasser) ein integrirender (structurmäſsiger?) Bestandtheil des Salzes sei und als solches beim Abspalten die Reaction gegen das Chlor leiste: offenbar eine contradictio in adjecto, da unseren herrschenden Ideen zufolge Krystallisationswasser, wenn es structurmäſsig gebunden sein soll, eben Constitutionswasser wäre, mithin in der Verbindung $MnCl_2 H_2O$ das *Mangan* sechswerthig fungiren müſste (*F.*).

E. J. Maumené[1]) fand, daſs die Verbindungsfähigkeit von Wasser mit *Salzen* keineswegs, wie allgemein angenommen, nach molekularen Verhältnissen vor sich gehe, und zwar zeigte Er dies für *Alaun*[2]), den Er nicht nach der Formel $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$, sondern vielmehr (im Mittel aus 5 Analysen) $AlK(SO_4)_2 . 14,36 H_2O$ zusammengesetzt fand. Dies galt sowohl für octaedrischen als auch cubischen Alaun. — Hierzu bemerkten Sp. U. Pickering und P. G. Sanford[3]), daſs die Erklärung für diese scheinbare Anomalie in der Thatsache zu suchen sei, daſs Alaun (wie bekanntlich auch eine Reihe anderer Salze) mechanisch Wasser einschlieſse, welches durch sorgfältiges Trocknen zu entfernen sei. — Wogegen Maumené[4]) die Resultate Seiner Untersuchungen

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 261. — [2]) Siehe auch diesen JB. anorganische Chemie. — [3]) Chem. News 54, 277. — [4]) Daselbst, 323.

aufrecht hielt und z. B. auch die Existenz des *Kalihydrats* der Formel $(KO)_9(HO)_{17}$ [1]), resp. des Natronhydrats, $(NaO)_9(HO)_{21}$, behauptete [2]). Dafs Salze bei 100° etwas Wasser occludiren können, gab Er zu, aber nicht mehr bei einer Temperatur von 200°.

P. Marguerite-Delacharlonny [3]) hat constatirt, dafs *anorganische*, in Wasser lösliche Substanzen, als *Schwefelsäure*, *Natron*, *Eisenoxydsulfat* und *Natriumcarbonat*, aus diesem nicht nur bei Siedehitze, sondern auch zwischen 65 und 70°, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur merklich verdampfen. Auf 1000 ccm Wasser enthielt die Lösung der Schwefelsäure 500 ccm Säure von 66°, diejenige des Natrons 500 g geschmolzenes Hydrat, die des Natriumcarbonats 500 g krystallisirtes Salz, die des Eisensulfats 25° (?25 Proc.). Auf das Untersuchungsgefäfs wurde ein umgekehrter Trichter gesetzt, auf dessen Rohrende beziehungsweise Lackmus- und Helianthinpapier (für Schwefelsäure), rothes Lackmuspapier allein (für Natron und Natriumcarbonat) oder Kaliumsulfocyanatpapier (für Eisenoxydsulfat) gelegt wurden. Bei 65 bis 70° zeigten sich die Reactionen in einigen Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen. Auch Salze, die mit ihrer angesäuerten und gesättigten Lösung imprägnirt waren, gaben beim Stehen in freier Luft nachweisbare Spuren von Säuredämpfen ab, während von dem Eisensalz selbst ebenfalls (durch Kaliumferrocyanidpapier nachgewiesen) verdunstete.

H. Lescoer [4]) besprach die Beziehungen der Verwitterung und die Verflüssigung von *Salzen* zur Maximaltension der gesättigten *Dämpfe* [5]). Er beobachtete, dafs einige Tausendstel Wasser, die zu dem chemisch gebundenen des Salzhydrates hinzukamen, *im Allgemeinen* genügten, um die Maximaltension der gesättigten *Lösung* des Salzes hervorzurufen. Diese Tension wird gleich der Spannkraft derjenigen Menge des Wasserdampfes sein, mit welchem das *Salzanhydrid* in Berührung gebracht werden mufs, um innerhalb der Wasserdampf-Atmosphäre sich damit in Gleichgewichtszustand zu setzen. Es absorbirt demnach das Salz-

---

[1]) O = 8. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 375. — [3]) Compt. rend. 103, 1128. — [4]) Compt. rend. 103, 1260. — [5]) Siehe Debray, JB. f. 1868, 75 f.; ferner auch Wüllner, JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47; sowie Tammann, JB. f. 1885, 93.

anhydrid so viel Wasser, bis die Maximaltension des Systems gleich *f* geworden ist. Angenommen, es sei *f* sehr hoch, so würde die Hydratation nicht nur von statten gehen und eine gesättigte Lösung entstehen, sondern sie würde weiter schreiten bis zur Bildung einer verdünnten Lösung. Je nach der Natur des Salzes (seiner Affinität zum Wasserdampf) kann aber das eine bei diesem Vorgange eine gesättigte Lösung bilden, das andere nur partiell sich verflüssigen. Geschieht das letztere, so hat man es mit *zerfliesslichen* Salzen zu thun; damit es geschieht, genügt es, daß die gesättigte Lösung der betreffenden Substanz eine Maximaltension φ besitzt, die kleiner ist als die Spannkraft der atmosphärischen Feuchtigkeit *f*. Da nun die letztere veränderlich ist, so giebt es keine absolut zerfließlichen Substanzen; für folgende wurde bei der Temperatur von 20° die Tension φ in Millimetern berechnet.

Zerfließlichkeit des Salzes u. s. w. in abnehmender Reihe bei 20°[1]).

Substanz	φ in Millimetern	Substanz	φ in Millimetern
Kaliumnitrat, ungefähr . .	15	Bromstrontium	9,1
Chlorkalium	13,55	Kohlensaures Kalium . .	6,9
Essigsaures Natrium, kryst.	12,4	Chlormagnesium	5,75
Jodsäure	11,6	Chlorcalcium, kryst. . .	5,6
Chlorstrontium	11,5	Essigsaures Kalium . .	3,9
Essigsaures Natrium . . .	11,15	Arsenige Säure	2,3
Chromsaures Natrium . .	10,6	Natriumhydrat, ungefähr	1
Salpetersaures Calcium . .	9,3	Kaliumhydrat, ungefähr	0,8
Salpetersaures Ammonium	9,1		

[1]) Im Original sind für diese Tabelle keine Formeln gegeben; da aber Lescoer die älteren Atomgewichte gebraucht, so würde, nach neueren Formeln betrachtet, die Zerfließlichkeitstabelle eine etwas andere Reihenfolge haben.

Betrachtet man im Gegentheil die freiwillige Entwäss einer *Salzlösung* in einer Luft, worin die Feuchtigkeit die S kraft f besitzt, so verwandelt sich die verdünnte Lösung zun in eine gesättigte, sodann in ein trockenes *Hydrat*, welches le noch Wasser verlieren könnte, wenn es eine *Dissociationst* Φ besitzen würde, welche gröfser wäre als f. Dieser Vo wäre die *Verwitterung* (*Efflorescenz*); auch diese Erscheinun nichts Absolutes an sich und hängt vom hygrometrische stande der Umgebung ab. Die folgende Tabelle bringt di sociationsspannung einiger Hydrate für 20°.

Verwitterung von Salzhydraten u. s. w. bei 20° [1]).

Substanz	Formel	Φ in Millime
Arsensaures Natrium I . . .	$Na_2HAsO_4 . 12H_2O$	16,0
Schwefelsaures Natrium . .	$\frac{1}{2}Na_2SO_4 . 10H_2O$	13,9
Phosphorsaures Natrium I .	$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	13,5 (nach Del
Essigsaures Natrium	$CH_3COONa . 3H_2O$	12,4
Kohlensaures Natrium . . .	$\frac{1}{2}Na_2CO_3 . 10H_2O$	12,1
Phosphorsaures Natrium II .	$Na_2HPO_4 . 7H_2O$	9,0 (nach Del
Schwefelsaures Kupfer . . .	$\frac{1}{2}CuSO_4 . 5H_2O$	6,0
Strontianhydrat	$\frac{1}{2}Sr(OH)_2 . 8H_2O$	5,6
Chlorstrontium	$\frac{1}{2}SrCl_2 . 6H_2O$	5,6
Chlornickel	$\frac{1}{2}NiCl_2 . 6H_2O$	4,6
Arsensaures Natrium II . . .	$Na_2HAsO_4 . 7H_2O$	4,6
Barythydrat	$\frac{1}{2}Ba(OH)_2 . 8H_2O$	4,2
Borsäure	$Bo(OH)_3$	2,0
Bromstrontium	$\frac{1}{2}SrBr_2 . 6H_2O$	1,8
Oxalsäure	$C_2H_2O_4 . 2H_2O$	1,3

R. Engel [2]) fand bei der Bestimmung der Löslichkei *Chloride* von *Baryum*, *Strontium*, *Natrium* und *Ammoniu*

[1]) In dieser Tabelle sind, um dem Original gerecht zu werden halbe (d. h. theoretisch unmögliche) Salzmoleküle formulirt; vgl. die gehende Anmerkung. — [2]) Compt. rend. 102, 619; Bull. soc. chim. [2] 4

Gegenwart von *Chlorwasserstoffsäure* eine Gesetzmäfsigkeit, wonach die Löslichkeit derjenigen Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren Lösungen ausscheidet, bei Gegenwart derselben sich derart vermindert, dafs für jedes Aequivalent Säure eine äquivalente Menge Chorid ungelöst bleibt, so dafs die Summe der zur Auflösung kommenden Mol. $BaCl_2$, $SrCl_2$ u. s. w. $+ HCl$ den anfangs gegebenen Mol. $BaCl_2$, $SrCl_2$ u. s. w. ziemlich gleich bleibt. Diefs geschieht mit ein paar Ausnahmen, wie folgende Tabellen lehren. Aus der angegebenen Dichte läfst sich die Löslichkeit berechnen.

Löslichkeit von *Chlorbaryum* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	$BaCl_2$	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	29,45	0	29,45	1250
2	27,8	1,1	28,9	1241
3	26,075	2,8	28,875	1228
4	23,4	5	28,4	1210
5	14	14,36	28,36	1143
6	10,2	18,775	28,975	1118
7	6,67	22,75	29,42	1099,5
8	2,74	32	34,74	1079
9	0,29	50,5	50,79	1088

Die Ausnahmen in dieser Tabelle zeigen die Nummern 8 und 9.

Löslichkeit von *Chlorstrontium* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	$SrCl_2$	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	55	0	55	1334
2	48,2	6,1	54,3	1304,5
3	41,25	12,75	54,00	1269,5
4	30,6	23,3	53,9	1220

Wie man sieht, stimmen die Löslichkeiten in den Vers 2 bis 4 ziemlich gut unter sich, wenn auch weniger mit d gen des reinen Salzes.

Löslichkeit des *Chlornatriums* bei Gegenwart von Cl wasserstoffsäure.

Nr.	NaCl	HCl	Summe d. Mol.	Dicht
1	53,5	1	54,5	1204
2	52,2	1,85	54,05	1202
3	48,5	5,1	53,6	1196
4	44,0	9,275	53,275	1185
5	37,95	15,05	53,00	1172
6	23,5	30,75	54,25	1141
7	6,1	56,35	62,45	1119

Für Chlornatrium ergiebt sich also nur in 7 eine Ausna

Löslichkeit von *Chlorammonium* in Gegenwart von Ch wasserstoffsäure.

Nr.	NH_4Cl	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	46,125	0	46,125	1076
2	43,6	2,9	46,5	1069
3	41,0	5,5	46,5	1070
4	39,15	7,85	47,00	1071
5	36,45	10,85	47,30	1075
6	27,37	21,4	48,77	1078
7	10,875	53	63,875	1106
8	8,8	61	69,8	1114

In dieser Tabelle fällt auf, dass (mit Ausnahme von 7 8, die auch sonst eine Ausnahme machen) das specifische Gew der Lösungen sich sehr wenig ändert.

Auch G. Jeannel[1]) hat Sich mit der Löslichkeit von *Chloriden* bei Gegenwart von *Chlorwasserstoffsäure* beschäftigt, jedoch im Gegensatz zu Engel (oben) für *Chlorkalium* die von Letzterem gefundene Gesetzmäfsigkeit nicht direct bestätigen können. Er (Jeannel) beobachtete vielmehr, dafs die Summe der Moleküle Salz und Säure, die mit einander in *Lösung* gingen, statt constant zu sein, allmählich zunahm. Addirte Er jedoch zu den Molekülen Salz + Säure noch diejenigen Wasseräquivalente, die zur Lösung dienten, hinzu, so fand Er allerdings, dafs die so erhaltene Summe (mit Ausnahme von Nr. 18) nahezu eine Constante darstellte.

Nr. der Versuche	$\frac{1}{2}H_2O$	KCl	HCl	Summe der Mol. $\frac{1}{2}H_2O$ + KCl + HCl.
1	995,7	33,646	0,00	1029,335
4	1002,6	28,263	6,305	1037,117
7	1009,4	19,973	16,533	1045,90
14	992,7	5,697	45,896	1044,29
16	970,98	2,862	60,437	1034,27
18	938,00	1,950	73,603	1013,55

Die Constante scheint hiernach um 1034 zu liegen. Für die oben von Engel untersuchten *Chloride* des *Baryums*, *Strontiums*, *Natriums* und *Ammoniums* ergab sich diese Gesetzmäfsigkeit ebenfalls, wenn auch manchmal in weiteren Grenzen, wie zulässig erscheint. Indefs meinte Er doch sagen zu können: dafs die Löslichkeit der Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren wässerigen Lösungen fällt, in Gegenwart der Säure derart varürt, dafs die Summe der Aequivalente (resp. Moleküle) Wasser, Salz und Säure, welche die Auflösung bilden, constant bleibt für die gleiche Temperatur, gleichgültig, welches das Chlorid und welches das Verhältnifs des Gemisches ist.

[1]) Compt. rend. **103**, 381.

Z. N. Miczynski[1]) bestimmte nach der Methode v Raupenstrauch[2]) die Löslichkeit von *Säuren* und *Salzen* d Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I die entsprechenden Tabellen den Raum dieses Berichtes in u gewöhnlichem Maſse beanspruchen würden, so können hier n die aus den Löslichkeitsdaten berechneten Gleichungen für d Löslichkeit der einzelnen Körper gebracht werden. Für kr stallisirte *Oxalsäure*[3]) fand sich demgemäſs: $S = 3{,}543$ · $0{,}1759016.(t - 0{,}5) + 0{,}002721258.(t - 0{,}5)^2 + 0{,}000103989$ $(t - 0{,}5)^3$, und zwar berechnet aus der Löslichkeit bei 0,3°, 51, und 70,2°, welche resp. 3,543, 32,510 und 67,397 Proc. betr Bei der *Malonsäure* ergab sich die Löslichkeit für 1° = 109,10, f 15,8° = 137,50 Proc.; bei *malonsaurem Calcium* (+ $4H_2O$) dageg $S = 0{,}2897 + 0{,}004235441.t - 0{,}00002335103.t^2$, berechn aus den Daten für 0° (= 0,2897 Proc.), für 41° (= 0,4241 Pro sowie für 72° (= 0,4736 Proc.). *Malonsaures Baryum* gab S : $0{,}1438 + 0{,}003825712.(t - 0{,}2) - 0{,}00001925712.(t - 0{,}2$ berechnet aus den Zahlen für 0,2° (= 0,1438 Proc.), für 39, (= 0,2651 Proc.), sowie für 70,7° (= 0,3178 Proc.). Die schon v Bourgoin[4]) sowie Carius[5]) bestimmte Löslichkeit der *Ber steinsäure* fand Miczynski nicht völlig bestätigt, wenigste nicht für höhere Temperaturen. Die Löslichkeitsgleichung S : $2{,}883 + 0{,}1583091.(t - 0{,}5) + 0{,}0003726299.(t - 0{,}5)^2$ · $0{,}0001054098.(t - 0{,}5)^3$ berechnete Er aus den Gröſsen für 0, (= 2,883 Proc.), für 16,4° (= 5,918 Proc.), für 52,5° (= 26,944 Pro und endlich für 75,5° (= 61,322 Proc.). Für *bernsteinsau Calcium* wurden zwei Gleichungen aufgestellt; eine für d Temperaturen 0 bis 24°: $S = 1{,}1291 + 0{,}01114291.(t - 0{,}2)$ · $0{,}0001894618.(t - 0{,}2)^2$; die zweite für 41 bis 70°: $S = 1{,}15$ $- 0{,}01512447.(t - 41{,}6) + 0{,}00005809561.(t - 41{,}6)^2$. Erste Gleichung ist mittelst der Werthe 1,1291 Proc. bei 0, 1,2450 Proc. bei 13,7° und 1,2874 Proc. bei 24,2° construi

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 255. — [2]) JB. f. 1885, 99 f. — [3]) Vgl. JB. f. 18 645; sowie Alluard, JB. f. 1864, 93 f. — [4]) JB. f. 1874, 592. — [5]) JB. 1866, 564 (Anm.)

letztere mittelst der folgenden: 1,1523 Proc. bei 41,6°, 0,9479 Proc. bei 55,9° und 0,7827 Proc. bei 68,9°. *Bernsteinsaures Baryum* ergab ebenfalls zwei Gleichungen, einerseits von 0 bis 12° und andererseits von 24 bis 71°; jene lautet: $S = 0{,}4212 + 0{,}0007450901 . t + 0{,}00003093892 . t^2$, diese $S = 0{,}4077 - 0{,}002485821 . (t - 24{,}3) - 0{,}00001026092 . (t - 24{,}3)^2$; zu denselben dienten als Grundlage die Löslichkeitsdaten: 0,4212 Proc. bei 0°, 0,4343 Proc. bei 11,8° und 0,4355 Proc. bei 12°, sowie ferner 0,4077 Proc. bei 24,3°, 0,3783 Proc. bei 35,6° und 0,2682 Proc. bei 71,3°. *Isobernsteinsaures Calcium* (+ H_2O) lieferte die Löslichkeitsprocente: 0,5216 bei 0,2°, 0,4866 bei 36° und 0,3347 bei 71,2°; woraus hervorging: $S = 0{,}5216 + 0{,}0007053213 . (t - 0{,}2) - 0{,}00004700974 . (t - 0{,}2)^2$. *Isobernsteinsaures Baryum* (+ $2H_2O$) endlich gab die Procente: 1,9055 bei 0,2°, 3,5639 bei 19,2° und 4,4172 bei 69,8°; woraus resultirte: $S = 1{,}9055 + 0{,}1065081 . (t - 0{,}2) - 0{,}001011789 . (t - 0{,}2)^2$. Dieses letztere Salz ist von den oben untersuchten das löslichste.

R. Bunsen[1]) hat im weiteren Verlaufe Seiner[2]) Untersuchungen über die capillare *Gasadsorption* an *Glas*flächen nunmehr interessanter Weise gefunden, dafs *Kohlensäure*, welche bekanntlich in sehr geringer Menge vom Wasser absorbirt wird und im gewöhnlichen Zustande auf Glas nicht die geringste Einwirkung zeigt, unter hohem Capillardruck (Hunderten von Atmosphären) letzteres zersetzen kann, indem sie sich zugleich in Wasser in enorm hoher Weise auflöst. Zu den Versuchen benutzte Er die früher gebrauchten 49,453 g Glasfäden, welche in beschriebener Art, und zwar während 108,735 Tagen im Versuchsrohr bei Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure imprägnirt wurden. Nach der Entfernung aus dem Rohr zog Er sie mit kaltem Wasser wiederholt (in Antheilen von je 300 g) aus. Nach dem Verdampfen des filtrirten Auszugs hinterblieb ein Rückstand, der sich mit Entbindung von Kohlensäure in Salzsäure löste und sodann bei der Analyse 0,8645 g Chlornatrium und 0,0608 g Kieselsäure, ohne wägbare Mengen von Chlorkalium

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 161; Phil. Mag. [5] 22, 530. — [2]) JB. f. 1885, 62 ff.

oder Chlorcalcium, ergab. Der Zusammensetzung der Glasfäden nach [1]) waren daher nicht weniger als 5,83 Proc. (2,882 g) der verwendeten Glasmasse zersetzt worden. Dies geschieht wahrscheinlich durch Bildung von Natriumdicarbonat, wodurch sich die Kohlensäureadsorption [2]) an Glas einfacher würde erklären lassen [3]). Indefs ergab die auf Grund dieser Ansicht berechnete, an Glas verdichtbare Kohlensäure eine erheblich kleinere Zahl (165,2 ccm) als die früher [4]) thatsächlich gefundene (236,9 ccm) [5]); weshalb anzunehmen ist, dafs nicht nur auf jene chemische, sondern noch auf andere (mechanische?) Weise die Kohlensäure ab- resp. adsorbirt wurde. In analoger Art fand Er, dafs auch Wasser unter einem Druck, welcher durch Erhitzen eines sehr dickwandigen, oben zu einer 2 m langen Capillare ausgezogenen Glasrohrs auf 550° erzeugt wurde (also von mehreren Hunderten Atmosphären), das Glas in dieser Weise zersetzen kann (übrigens eine in Laboratorien häufig gemachte Beobachtung *F.*). Um wirkliche *Gasadsorptionen* zu messen, dürfte sich deshalb Metall- statt Glasdraht (also von Gold oder Platin) empfehlen.

Aus einem längeren Aufsatze von E. Warburg und T. Ihmori [6]) über das Gewicht und die Ursache der *Wasser*haut auf *Glas* und anderen Körpern seien folgende Schlufssätze hervorgehoben: 1) An keinem in Wasser unlöslichen Körper (weder alkalifreiem, noch Glas mit Kieselsäureüberzug, noch *Platin*) mit glatter Oberfläche konnte oberhalb des Thaupunktes ein Wasserbeschlag durch Wägung nachgewiesen werden; ein etwa entstandener kann demzufolge die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter *nicht* übersteigen. 2) Die durch Wägung gefundene Wasserhaut, welche sich bei *alkalihaltigem* Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Menge freien oder locker (?durch Kohlensäure?) gebundenen Alkali's an der Ober-

[1]) Siehe die JB. f. 1883, 76 f. besprochene Abhandlung. — [2]) JB. f. 1883, 76 f. und f. 1884, 94. — [3]) S. auch Pfaundler, JB. f. 1885, 67. — [4]) JB. f. 1885, 62 ff. — [5]) In der JB. f. 1885, 62 ff. ausgezogenen Abhandlung und zwar beobachtet in einer Versuchsreihe, für welche eine längere Versuchsanzahl von Tagen (108,735) als in der im Auszug gegebenen Tabelle mitgetheilt war, zur Wirkung kam. — [6]) Ann. Phys. [2] 27, 481 bis 507.

fläche her. Derselbe wird jedesmal so viel Wasser anziehen, bis der Dampfdruck über der entstandenen Alkalilösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden ist. 3) Dieser durch Wägung meſsbare Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der *elektrischen* Oberflächen*leitung*, welche dasselbe vor dem Elektroskop zeigt, während alkalifreies Glas sich als guter Isolator erwies. — Ein bei *Steinsalz* erhaltener Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche der Dampfdruck über gesättigter Chlornatriumlösuug gröſser war, als der Dampfdruck im Versuchsraum, rührte nachweislich von einem Gehalt an Chlormagnesium her. Eine Wirkung von *Molekularkräften* auf meſsbare Entfernungen hin scheint demzufolge ausgeschlossen.

E. Detlefsen[1]) besprach einige Experimente zur Erläuterung der Vorgänge der *Diffusion* im Elementarunterricht, die hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen.

Berthelot und André[2]) haben vom *pflanzenphysiologischen* Gesichtspunkte aus die *Diffusion* des gelösten *sauren kohlensauren Ammons* resp. die Zersetzung des Salzes durch Wasser, sowie seine *Dampfspannung* (im trockenen Zustande) studirt. Zu Ihren Versuchen verwendeten Sie zwei Lösungen, von denen die eine fast gesättigt (12 kg krystallisirtes Salz zu 1 Liter mit Wasser gelöst), die andere auf das Achtfache der concentrirten Lösung verdünnt war. Die gesättigte verlor indeſs bei Berührung mit der Luft sehr rasch Kohlensäure, so daſs danach 25 ccm der Flüssigkeit enthielten: CO_2 = 1,591 g; NH_3 = 0,665 g. Diese 25 ccm wurden in ein sehr flaches Gefäſs gebracht, oberhalb eines anderen, welches 25 ccm Wasser enthielt und wurde das Ganze innerhalb eines Krystallisirgefäſses geschlossen bei 18 bis 20° hingestellt, welches letztere 722 ccm Luft enthielt. Derart konnte eine Diffusion des *Ammoniaks* und der *Kohlensäure* in das Wasser und der letzteren allein in die Luft constatirt werden, so daſs nach etwas mehr als acht Tagen schon ein Gleichgewichtszustand eingetreten war, in welchem Stadium fast gleichviel Kohlensäure + Ammoniak in beiden Gefäſsen

[1]) Ann. Phys., Beibl. 10, 558. — [2]) Compt. rend. 103, 716.

sich vorfand, neben etwa $^1/_{10}$ des Gesammtgewichtes der Kohlensäure in der die Gefäfse umgebenden Luft. Zudem ergab sich, dafs letztere Säure in viel stärkerem Mafse diffundirte als das Ammoniak, und zwar, namentlich zu Anfang, in der 2,8fachen Menge von diesem. Nach zwei Tagen fand sich nur $^1/_5$ der Base diffundirt, nach fünf Tagen $^1/_3$; aber demzufolge ist fast genau das Diffusionsverhältnifs von CO_2 zu NH_3, wie es im sauren kohlensauren Ammon als Aequivalentverhältnifs besteht, welches letztere gleich 2,6 $(CO_2):1(NH_3)$ ist. Ferner geht aus dem Versuch hervor, dafs, wenn Wasser mit einer Luft in Berührung kommt, die verhältnifsmäfsig kleine Mengen Ammoniak und erheblich gröfsere von Kohlensäure enthält, dasselbe beide Gase in Gestalt des Dicarbonats absorbiren wird; obwohl sonst, wie ein besonderer Versuch ergab, die Gase, wenn sie *getrennt* zur Diffusion kommen, sich durchaus abweichend von obigem Verhältnifs verhalten. Aus einer reinen wässerigen Ammoniaklösung gleicher Stärke wie oben (also 0,665 g NH_3 in 25 ccm) diffundirte in gleichen Zeiten die zehnfache Menge Ammoniak in Wasser (die zwanzigfache in verdünnter Schwefelsäure), als wie vorhin für das Ammoniumdicarbonat angegeben, und es fand schon nach Verlauf von 20 Stunden ein Gleichgewichtszustand zwischen den zwei nach obiger Anordnung aufgestellten Gefäfsen statt. Auf das Dicarbonat übte, gleichfalls im Gegensatz zu Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure eine die Diffusion nur sehr wenig beschleunigende Kraft aus. Es stellte sich endlich heraus, dafs verdünntere Lösungen des Salzes wie des Ammoniaks (fünf bis achtfache Verdünnung) sich genau so verhielten wie die concentrirteren, dafs also auch aus diesen resp. Säure und Base im obigen Verhältnifs diffundirten, resp. das Ammoniak aus seiner reinen Lösung in sehr viel gröfserer Menge und Geschwindigkeit, als mit *Kohlensäure* zusammen. Es ist also die Diffusibilität der letzteren, welche die Zersetzung des Ammoniumdicarbonats durch Wasser regelt und in Folge dessen den Transport des Ammoniaks; aus welchen Thatsachen für die Circulation dieser Gase zwischen dem *Ackerboden*, den *Gewässern* und der atmosphärischen *Luft* sich wichtige Schlüsse ziehen lassen.

Ch. Er. Guignet[1]) hat die früher von Becquerel sr.[2]) studirten sogenannten *Elektrocapillarwirkungen*, die Ersterer besser *Krystallisations*erscheinungen durch *Diffusion* nennt, fortgesetzt. Er unterschied I. zwischen der Diffusion eines festen Körpers in eine Flüssigkeit und II. zwischen Diffusion von Flüssigkeiten in einander. Im Falle I. kann eine reine physikalische gesondert von einer chemischen Wirkung beobachtet werden. Z. B. gelingt es durch Paraffin, aus einer gesättigten Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff ersteren krystallinisch (in Octaëdern) abzuscheiden, während umgekehrt aus einer gesättigten Lösung von *Paraffin* in Schwefelkohlenstoff dieses durch Schwefelpulver in langen Nadeln ausfällt. Chemische Wechselwirkungen sind im Falle I.: Bildung von *unterschwefligsaurem Kupferammon* aus gelöstem schwefelsaurem Kupferammon durch einen Krystall von Natriumhyposulfit; von *krystallisirtem schwefelsaurem Baryum* mittelst krystallisirtem Natriumsulfat in Substanz aus Chlorbaryumlösung; von krystallisirtem *Magnesiumphosphat* aus gelöstem Magnesiumsulfat und festem Natriumphosphat u. s. w. Auch im Falle II. kann gleicher Art zwischen physikalischer und chemischer Wirkung unterschieden werden. Schichtet man auf eine gesättigte Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Decke der letzteren, sodann eine solche eines anderen Lösungsmittels geringerer Dichte, welches aber mit der ersteren sich mischen sowie den festen Körper zwar lösen kann, aber in geringerer Menge wie diese: so diffundiren die Lösungsmittel langsam in einander und es krystallisirt der feste Körper sehr hübsch aus. Dies gelang z. B. bei einer Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff, welche zunächst mit letzterem, sodann mit Oel resp. absolutem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Petroleum überschichtet wurde. Der Schwefel setzt sich dann am besten an Holzstöckchen an, die man in die Flüssigkeit taucht. Leichtes Petroleum (Petroleumäther?) giebt, auf die Schwefelkohlenstofflösung gegossen, sogleich Abscheidung von langen Nadeln des

[1]) Compt. rend. **103**, 873. — [2]) JB. f. 1867, 111; f. 1868, 82 ff.; f. 1869, 155; f. 1870, 143, 149; f. 1873, 120; f. 1874, 132 ff.; f. 1875, 102; f. 1876, 113; f. 1877, 156 f.

Schwefels. Auch aus einer *Chlorblei*lösung in Chlorwa
säure gelang die Abscheidung des krystallisirten Salzes
durch Ueberdecken mit Säure und danach Wasser. Eine c
Wirkung für Fall II. liefs sich in folgender Weise zwischen
trirten Lösungen von Natriumsulfat und Chlorcalcium
stelligen. Die eine derselben wurde in eine Krystallisirs
bracht, die andere in eine andere, welche in der ersteren s
dem Inhalt der inneren Schale wurde dann langsam W
gossen, so dafs dieses überflofs, und zwar, damit es langsam
über eine Glasscheibe, mit welcher das Gefäfs zeitweilig
wurde. Es schied sich derart das *schwefelsaure Calcium* i
Nadeln aus. Analog erhielt Er *schwefelsaures Baryum*
Chlorbaryum, und zwar in der natürlich vorkommenden
form (rhombische Tafeln?); ferner *schwefelsaures Blei*
Bleiacetat in den Krystallen des natürlichen Bleivitriol
endlich *Bleieisencyanür* in langen, blafsgelben Nadeln.

Aus einer gröfseren Arbeit von A. Zott [1]) über die
bilität verschiedener *Diaphragmen* und deren Verwen
als *dialytische* Scheidewände können hier aufser der f
Tabelle der relativen Permeabilitäten nur die Schlufsfol
hervorgehoben werden. Die Arbeit giebt neben za
tabellarisch gefafsten Einzeldaten auch eine ausreichend
sicht über die entsprechende Literatur.

Relative Permeabilitäten folgender Diaphragmen (für

Goldschlägerhäutchen . . .	1	1,5 mm Thon α	
Schweinsblase	0,77	4 mm Fichtenholz . . .	
Pergamentpapier	0,5	12 mm Sandstein	
2 mm Leder	0,025	12 mm Kohle	
2 mm Papiermaché	0,02	4 mm Ahornholz	
0,75 mm Asbest	0,012	6 mm Marmor	
3 mm Kork	0,009	Kautschuk	
1,25 mm Thon β	0,013		

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 229 bis 289.

Der Thon *β* schien, abgesehen von der geringeren Wandstärke des betreffenden Gefäfses, aus etwas poröserem Material zu bestehen als Thon *α*, weshalb beide Substanzen oben unterschieden sind. Im Uebrigen geht aus obiger Zusammenstellung hervor, dafs unter sonst gleichen Verhältnissen (Zeiten und Temperaturen) durch eine dünne Kautschukmembran nur $^1/_{10}$ mg *Chlornatrium* flofs, während durch *Goldschlägerhäutchen* 1 g, also das 10000fache diosmirte. Hiernach ist also Goldschlägerhäutchen das beste Diaphragma zur dialytischen Trennung, zumal es sich nicht nur gegen Chlornatriumlösungen, sondern auch Lösungen anderer Körper (*Chlorkalium*, *Zucker*, *Harnstoff*, *Gerbsäure*) bezüglich der genannten Diaphragmen ähnlich verhielt. Für Lösungsgemische sonst, welche organische Häute angreifen, sind poröse Thonzellen am empfehlenswerthesten. Sämmtliche Erscheinungen der *Diffusion* treten ferner in gesteigertem Mafse auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; je schneller sodann ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, um so beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuirung dieses letzteren erfährt. Im Uebrigen empfiehlt es sich, zweckmäfsig nach jedem Versuch, die Evacuirung zu erneuern. Nach vorangegangener Evacuirung findet *Endosmose* auch bei solchen Diaphragmen resp. porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergröfserung der inneren Flüssigkeit (die sonst allgemein eintritt und zwar beträchtlicher als die Zunahme der austretenden Stoffmengen) nicht zeigten. Auch langsam diffundirende Stoffe (*Colloïde*) sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystalloïde erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung tretenden Stoffes, der *Exosmose*, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungs*gemisch* befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden. Hiermit in Uebereinstimmung zeigte es sich, dafs solche Gemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, keineswegs deshalb durch den Dialysator leichter oder schwierig getrennt werden, je ausgeprägter sie einerseits zu

den sogenannten *Colloïden*, andererseits den *Krystalloïden* gehören, sondern nach Mafsgabe ihrer relativen *Diffusionsgeschwindigkeiten*, die z. B. bei *Chlorkalium* und *Chlornatrium* sich wie 1(KCl):0,827(NaCl) verhalten. Die dialytische Trennung wird aufserdem um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äufsere Wasser erneuert wird. Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der *Salze* nimmt endlich, sowohl aus einfacher Lösung als aus einem Lösungsgemisch, mit abnehmender Concentration ab, aber nur bis zu einer bestimmten Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch ansteigt.

Thermochemische Untersuchungen.

R. Clausius[1]) unterwirft einige von G. A. Hirn[2]) gegen die *kinetische Gastheorie* erhobene Einwände einer genaueren Untersuchung, und führt sie auf Mifsverständnisse und unzulässige Annahmen zurück; Er findet im Gegentheil die Messungen Hirn's über den Luftwiderstand in voller Uebereinstimmung mit der Theorie. Da die Sache von ausschliefslich physikalischem Interesse ist, soll auf die Einzelheiten nicht eingegangen werden. Doch verdient der Schlufssatz Erwähnung. Indem Clausius an den von Ihm aufgestellten Satz vom *Virial* erinnert, hebt Er hervor, dafs die entsprechende Gleichung mit Sicherheit zu schliefsen gestatte, *dafs ohne anziehende Kräfte kein Zustand der Stabilität in der Natur möglich wäre.* Die Bemerkung wendet sich insbesondere gegen das gegenwärtig hervortretende Bestreben einiger Schriftsteller, alle Kraftwirkungen nach dem Muster der kinetischen Gastheorie erklären zu wollen.

Gegen eine neuere Arbeit von G. A. Hirn[3]), welche sich mit der Geschwindigkeit der *Gase* befafst, wenn sie in einen Raum

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 173. — [2]) Aus den Jahren 1881 und 1884; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 7, 289.

von geringerem Druck eintreten, machte Hugoniot[1]) Einwendungen, auf welche Gegenbemerkungen von Hirn[2]) erfolgten.

Tait[3]) findet, daſs Cl. Maxwell in seiner *Theorie der Gase*[4]) die Schlüsse, zu denen Er gelangt und unter denen insbesondere die theoretische Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes zu nennen ist, ungenügend begründet hat, und stellt folgende Bedingungen für ihre Geltung auf: A. Daſs die Partikeln der vermischten Gase gleichförmig vermischt seien. B. Daſs die Partikeln in dem gröſseren Raum Geschwindigkeiten annehmen und beibehalten, deren Verschiedenheiten durch das „Fehlergesetz" geregelt sind. C. Daſs alle Partikeln ungehindert auf einander stoſsen können, insbesondere darf die Anzahl der Partikeln einer Art nicht unverhältniſsmäſsig gröſser sein, als die der anderen Art.

S. H. Barbury[5]) findet, daſs Tait mehr voraussetzt, als nöthig, und giebt einen Beweis, daſs eine Anzahl Kugeln, welche unter einander nie zum Stoſs gelangen, durch eine fremde Kugel, welche zwischen sie hineingeworfen wird, Geschwindigkeiten annehmen, deren Vertheilung mit dem „Fehlergesetz" übereinstimmt.

S. Cannizzaro[6]) machte einige Bemerkungen über die *kinetische Gastheorie*.

G. A. Webster[7]) hat das *mechanische Wärmeäquivalent* bestimmt, indem Er die durch einen Strom von gemessener Stärke und elektromotorischer Kraft in einem Stahlstreifen entwickelte Wärme feststellte. Letztere wurde aus der Aenderung des Widerstandes erschlossen, welche der Stahlstreifen durch den Strom erfuhr, nachdem vorher die Beziehung zwischen der Temperatur des Streifens und dem Widerstande ermittelt worden war. Das Resultat ist J (mechanisches Wärmeäquivalent) $= 4{,}14 . 10^7$ absolute Einheiten (cm. g. s.).

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] **9**, 375; Compt. rend. **102**, 1545; **103**, 1253. — [2]) Compt. rend. **103**, 109, 1232. — [3]) Phil. Mag. [5] **21**, 343. — [4]) JB. f. 1868, 15 f. — [5]) Phil. Mag. [5] **21**, 481. — [6]) Ber. (Ausz.) 1886, 734. — [7]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 89 aus Proc. Am. Soc. 1885, 490.

Violi[1]) hat über den theoretischen Werth des Tensionscoefficienten, die *specifische Atomwärme der Gase* und das *Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit* folgende Sätze abgeleitet: 1) Der Tensionscoefficient oder der relative Energiezuwachs der Masse der Volumeinheit eines Gases ist gleich $^2/_3$ der Masse der Volumeinheit Wasserstoff, = 0,003654, wie Regnault fand. 2) Die specifische Atomwärme der Gase ist gleich $^5/_2$. 3) Das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit ist gleich $^2/_3$ des Atmosphärendrucks pro Oberflächeneinheit, = 421,52 in Gravitations- und 4133,16 in absoluten Einheiten.

In einem, *Thermodynamik und Chemie* betitelten Aufsatze bespricht M. H. Le Chatelier[2]) zunächst einigermafsen ironisch die bisherigen Bemühungen, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf chemische Gleichgewichtszustände anzuwenden, um alsdann selbst zu solchen Anwendungen überzugehen. Ist in einem gasförmigen, in Dissociation begriffenen Gemenge N die Zahl der Molekeln, T die absolute Temperatur und P der Druck, so mufs eine Zustandsgleichung $F(N, P, T) = 0$ gelten. Ist Q die zugeführte Wärme, U die innere Energie und V das Volum, so ist nach dem 2. Hauptsatz:

$$\frac{dQ}{T} = dU + \frac{APdV}{T} = dU + \frac{Ad(PV) - AVdP}{T};$$

sind N und T die unabhängigen Veränderlichen, und wird das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac als gültig angenommen, so läfst sich der Ausdruck umformen in

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{dU}{dN} + \frac{Ad(PV)}{dN}\right) - \frac{RA}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = 0 \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun sei die chemische Gleichung der Reaction

$$\alpha^n + \beta^{n'} + \cdots = \gamma^{n''}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo $n, n' \ldots$ die Zahl der Molekeln der betheiligten Stoffe sind wird 1) mit $\Sigma\,(n + n' + n'' + \cdots)$ multiplicirt, so stellt der Ausdruck in der Klammer nichts als die Reactionswärme vor, die L genannt sei; der erste Theil dieses Ausdrucks ist die

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 611 aus Atti R. Ac. dei Lincei 7, 1, 1883. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 46, 737.

Reactionswärme L' bei constantem Volum, der zweite die äufsere Arbeit. Sei schliefslich C die Condensation (die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit), so erlangt (1) die Formen

$$\frac{L d T}{T^2} - \frac{A R}{P} \cdot \frac{d P}{d T} d T = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{L' d T}{T^2} - \frac{A R}{C} \cdot \frac{d C}{d T} \cdot d T = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Gleichungen drücken die Beziehung zwischen Druck und Temperatur bei gleichem Dissociationsgrade aus. Vom Zeichen von L hängt es ab, ob die Dissociation mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt.

Will man weiter gehen, so sind experimentelle Daten oder Annahmen hinzuzuziehen. Hängt die Energie des gasförmigen Systems nur von der Temperatur ab und bildet sich nur ein Gas (feste oder flüssige Stoffe können zugegen sein, dürfen aber keine Aenderung der Condensation erleiden), so gilt $\frac{dP}{dN} dN = 0$, was mit (3) ergiebt:

$$L \frac{d T}{T^2} - A R \frac{d P}{P} = 0$$

und durch Integration

$$Log P - \frac{1}{A R} \int L \frac{d T}{T^2} = Const.$$

Erleiden die festen oder flüssigen Stoffe eine Aenderung der Condensation (Bildung von Lösungen und dergl.), so gelten andere Formeln. Für die Lösung eines Gases nach dem Gesetz von Henry gilt

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{d C}{d N} d N = \frac{d C'}{C'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo C' die Concentration der Lösung ist, was mit (4) ergiebt:

$$Log \frac{C}{C'} - \frac{1}{A R} \int L' \frac{d T}{T^2} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Sind mehrere Gase vorhanden und erleiden die nicht gasförmigen Stoffe keine Aenderung der Condensation, so gilt das experimentelle Gesetz:

$$\frac{n}{p} \cdot \frac{d p}{d N} + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{d p'}{d N} + \cdots = 0,$$

wo $p, p' \ldots$ die Partialdrucke und $n n' \ldots$ die Zahl der an Reaction betheiligten Molekeln darstellt. Damit wird (3)

$$\frac{L d T}{T^2} - \left(\frac{n}{p} \cdot \frac{d p}{d T} a T + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{d p'}{d T} d T + \cdots\right) = 0.$$

Da nun

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{d P}{d T} = \frac{1}{p} \cdot \frac{d p}{d T} + \frac{1}{p'} \cdot \frac{d p'}{d T} + \cdots$$

so folgt

$$Log\, p^{n'} p'^{n} \ldots p'' - n'' - \frac{1}{A R} \int L \frac{d T}{T^2} = Const \quad . \quad . \quad .$$

und

$$Log\, C^{n} C'^{n'} \ldots C'' - n'' - \frac{1}{A R} \int L' \frac{d T}{T^2} = Const \quad . \quad .$$

Da $L' = \Sigma n U$, so folgt

$$\Sigma n \left(\int \frac{d U}{T^2} + log\, c\right) = Const.$$

Le Chatelier erklärt, dafs, wenn Gibbs und An scheinbar ohne Beihülfe des Experiments ihre Theorien wickelt hätten, Sie doch versteckte Annahmen von zweifelha Berechtigung gemacht hätten, so Gibbs die, dafs die Entr eines Gasgemenges gleich der Summe der Entropien der standtheile sei. (Dies folgt nothwendig aus der Unabhängig der inneren Energie der Gase vom Volum. *W. O.*) Als sonders ausgiebig wird eine von van't Hoff benutzte Hypot erwähnt, welche besagt, dafs die Trennung eines oder mehr Bestandtheile von einem Gemenge derselben ein umkehrb Vorgang sei, wenn dabei die getrennten sowie die gemeng Antheile für sich im Gleichgewicht bleiben. Schliefslich wer Lösungen und galvanische Elemente behandelt, wobei die gebnisse nicht verschieden von denen sind, welche van't Ho und Andere in früheren Arbeiten erhalten haben.

D. A. Goldammer [2]) hat die *thermodynamische Fläche Wassers*, wie sie sich aus der Gleichung von van der Waal

[1]) JB. f. 1884, 25; f. 1885, 19. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 333 Abh. d. Univ. Moskau VI, 1, 1885. — [3]) JB. f. 1880, 61 f.

ergiebt, untersucht, indem er nach dem Vorgange von W. Gibbs als Coordinaten die Energie, die Entropie nnd das Volum benutzt. Die Arbeit ist von wesentlich mathematisch-physikalischem Interesse.

H. Le Chatelier[1]) giebt in einer Mittheilung über die *numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichts*[2]) die Begründung einer früher nach ziemlich vagen Analogien aufgestellten Formel. Es ist experimentell festgestellt worden, dafs das Gleichgewicht zwischen Gasen bei constanter *Temperatur* gegeben ist durch $p^n p'^{n'} \ldots . p''^{-n''} \ldots = Const$, wo $p\,p' \ldots$ die Drucke und $n\,n' \ldots .$ die Zahl der Molekeln vorstellen, welche zur Reaction erforderlich sind. Seien nun P, V, T Druck, Volum und absolute Temperatur des Gasgemenges, R die Gasconstante (22,22 lit) und $n x, n' x' \ldots$ die Zahl der augenblicklich vorhandenen Molekeln der einzelnen Gase, deren Partialdrucke $p p' \ldots .$ sind, so giebt der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \frac{APdV}{T} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Nun ist

$$P = \Sigma p \text{ und } \frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \sum \frac{ApdV}{T} \ldots \quad (2)$$

Wird beiderseits $d\left(\frac{U}{T}\right)$ und $Ad\left(\frac{pV}{T}\right)$ abgezogen, so folgt

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma A d\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} dT - \sum \frac{AVdp}{T} \quad \ldots \quad (3)$$

Nach den Gasgesetzen ist ferner $pV = xnRT$

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma A d\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} - \sum \frac{AxnRdp}{p}$$

oder wenn T und x als unabhängige Veränderliche genommen werden

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma A d\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} - \sum \frac{AxnR}{p}\left(\frac{dp}{dx}dx + \frac{dp}{dt}dt\right).$$

[1]) Compt. rend. **103**, 253. — [2]) JB. f. 1885, 17 f.

Nach dem zweiten Hauptsatz mufs $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential sein, woraus in bekannter Weise folgt

$$\sum \frac{dU + ApV}{dx} \cdot \frac{1}{T^2} + \sum \frac{AnR}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = 0.$$

Nun ist $\frac{dU + ApV}{dx}$ die Reactionswärme, die mit L bezeichnet werden soll. Wird mit dT multiplicirt und beiderseits $\sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx$ addirt, so folgt

$$\frac{LdT}{T^2} + \sum \frac{AnRdp}{p} = \sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx.$$

Das zweite Glied ist gemäfs der ersten Gleichung für das chemische Gleichgewicht Null, so dafs nach der Integration erhalten wird

$$log\,(p^n p'^{n'} - p''^{-n''} \ldots) + \frac{1}{AR} \int \frac{LdT}{T^2} = Const,$$

welches die früher gegebene Formel ist. Dieselbe ist auf anderem Wege von van't Hoff[1]) gefunden worden.

H. W. Bakhuis Roozeboom[2]) entwickelte eine Ihm von van der Waals mitgetheilte *Theorie des Gleichgewichts zwischen zwei Stoffen in drei Zuständen*, die sich auf Entwickelungen von Willard Gibbs stützt. Befinden sich n Stoffe in $n + 1$ coexistirenden Zuständen (z. B. feuchtes *Bromwasserstoffgas* neben dem festen *Hydrat* $HBr \,.\, 2H_2O$ und einer Lösung von HBr in Wasser), so gilt nach Gibbs $dp/dt = d\eta/dv$, wo p und v Druck und Volum, t die absolute Temperatur bedeutet; $d\eta$ ist die Zunahme der Entropie für den Uebergang der Masseneinheit des Stoffes aus einem Zustand in den anderen, wobei Druck und Temperatur ungeändert bleiben sollen. Da $d\eta = Q/t$, so ist $t \,.\, dp/dt = Q/dv$, der bekannten Dampfgleichung. Sie gilt nur, wenn n Stoffe in $n + 1$ gleichzeitigen Zuständen (coexistirenden Phasen) vorhanden sind. Roozeboom wendet dieselbe auf Seine Beobachtungen an Gashydraten an, und erhält

---

1) In d. JB. f. 1885, 19 cit. Abhandl. — 2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 325.

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{Q_s + Q_x^c(c - x)}{RT^2(c - x)}.$$

Darin ist Q_s die Schmelzwärme des Hydrats und Q_x^c die Wärme, welche erforderlich ist, um aus der Lösung ein molekulares Gewicht des Gases auszutreiben, wobei dieselbe ihre Zusammensetzung von $1 + c$ auf $1 + x$ ändert; c ist die Zahl der Gasmolekeln im festen Hydrat (hier ist $c = \frac{1}{2}$), x die der Gasmolekeln in der Lösung. R ist endlich die Gasconstante ($pv = Rt$). Daraus folgt: ist $c > x$, so steigt der Druck mit der Temperatur. Für $c = x$ wird $\frac{dp}{dt}$ sehr grofs, und ist x etwas gröfser als c, so wird es unendlich. Ist $c < x$, und $Q_s > Q_x^c(c - x)$, so nimmt $\frac{dp}{dt}$ ab, der Druck fällt mit steigender Temperatur. Bei $Q_s = Q_x^c(c - x)$ wird er unabhängig von derselben ($dp/dt = 0$); ist endlich $Q_s < Q_x^c(c - x)$, so wird dp/dt wieder positiv. Diese allgemeinen Resultate wurden unter Grundlegung der oben erwähnten wie früher bestimmten Werthe mit der Beobachtung am *Bromwasserstoffsäurehydrat* $HBr . 2H_2O$ verglichen und meist übereinstimmend gefunden [1]. Die Einzelheiten können hier nicht wiedergegeben werden.

Eine Abhandlung über *die vierfachen Punkte beim Gleichgewicht eines Systems zweier Stoffe* [2]) von H. W. Bakhuis Roozeboom eignet sich nicht zum Auszuge. Dagegen soll die *Zusammenfassung* von Roozeboom [3]) hier vollständig wiedergegeben werden.

1) Es ist eine allgemeine Formel für das Gleichgewicht zweier Stoffe in drei coexistirenden Zuständen, dem festen, flüssigen und gasförmigen, abgeleitet worden. Dieselbe giebt die Beziehungen zwischen der Temperatur, dem Druck und der Concentration der coexistirenden Flüssigkeit. Sie führt zum Schlusse, dafs die Curve (p, t), welche den Gleichgewichtszustand ausdrückt, zwei bemerkenswerthe Punkte besitzt, welche sie in drei verschiedene Zweige theilt: 1. den Punkt, bei welchem die coexisti-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 351. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 393. — [3]) Daselbst 5, 411.

rende Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung erreicht, wie de feste Stoff (er trennt den Zweig I vom Zweige II); 2. den Punk in welchem die Umwandlungswärme des festen Stoffes Null wir (wodurch die Zweige II und III getrennt werden). Der erst Punkt giebt die höchste Temperatur, welche der feste Stoff in Gegenwart der Flüssigkeit und des Gases erreichen kann. Unterhalb desselben giebt es für jede Temperatur zwei Concentrationen der Flüssigkeit, welche mit dem festen Stoff coexistiren können Der zweite Punkt giebt den höchsten Druck an, unter welchem das System existiren kann. 2) Die Anwendung der Theorie au das *Hydrat* $HBr . 2H_2O$, für welches die Umwandlungswärme bestimmt wurde, hat ergeben, dafs ein Theil der früher gefundenen Curve (p, t) für das Gleichgewicht derselben mit Flüssigkeit und Gas durch die Formeln (sogar zahlenmäfsig) dargestellt wird 3) Ein anderer Theil der Curve stimmt nicht mit der Theori und liefs vermuthen, dafs er einem HBr-reicheren Stoff angehörte Neue Versuche haben diese Anschauung bestätigt und führten zu der Entdeckung des *Hydrats* $HBr . H_2O$, dessen Gleichgewich mit der Theorie übereinstimmt. 4) Die Theorie wurde sodann au die *Hydrate* von SO_2, Cl_2, Br_2 und auf *Bromammonium-Ammonia* (NH_4Br mit NH_3 und mit $3NH_3$) angewendet. Es ergab sich dafs für alle diese Stoffe der erste Theil der Curve bekannt ist während die Verbindung $NH_4Br . NH_3$ die erste ist, an welche ein Theil des dritten Zweiges gefunden wurde. 5) Die Theori findet gleichfalls Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen *Ei* und *Gas*lösungen. Die für die Gashydrate gefundenen Formel lassen sich auf das Eis anwenden, wenn man dieses als ei Hydrat mit unendlich viel Wasser einführt. Die Gleichgewichts curven sind Theile des zweiten und dritten Zweiges. 6) Ei Theil der Curve (p, t) für das Gleichgewicht zweier Stoffe in de drei Phasen: fest, flüssig und gasförmig, ist im Allgemeinen nich realisirbar, weil eine Zustandsänderung in einer der Phasen vorhe eintritt, wodurch ein neues System mit drei Phasen gebildet wird. Diese Umwandlung kann hervorgerufen werden sowol durch die Verflüssigung des gasförmigen Antheils, wie durc Festwerden der Flüssigkeit, das durch Bildung eines andere

esten Stoffes oder durch das Auftreten eines der Stoffe im festen
ustande veranlaſst wird (z. B. Eis im Falle der Hydrate). Ich
abe bewiesen, daſs die beiden letzteren Fälle völlig vergleichbar
ind, weil dieselben Formeln gelten, ob der feste Körper einer
er Bestandtheile des Systems oder eine chemische Verbindung
us denselben ist. Die einzige Einschränkung muſs gemacht
erden, daſs, im Falle der feste Körper ein Bestandtheil ist, die
leichgewichtscurve dieses Stoffes in Berührung mit der Flüssig-
eit und dem Gase nur einen der Zweige darstellt, welche sich
n Schmelzpunkt treffen. 7) Das Auftreten verflüssigten Gases
t bisher nur im ersten Zweige der Curve des Gleichgewichts
eobachtet worden, dort, wo sie von der Dampfdruckcurve des
erflüssigten Gases geschnitten wird. 8) Das Auftreten eines
euen festen Körpers, oder eines der Bestandtheile im flüssigen
ustande ist gleichfalls bisher nur im ersten Zweige beobachtet
orden, wo die Verbindung am reichsten an Gas ist. Es findet
tatt, wenn diese Curve von einem Zweige der Gleichgewichts-
urve des neuen Stoffes geschnitten wird. Bei den untersuchten
eispielen war dies bald der zweite, bald der dritte Zweig.
ndere Fälle des Durchschnitts wurden vorhergesehen, von denen
inige sich bei dem Studium der hydratischen Salze zeigen werden.
) Die unter 7) und 8) erwähnten Durchschnitte rufen die Bil-
ung eines neuen Systems coexistirender Zustände hervor: ein
ester Stoff und zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, oder zwei
este Stoffe und ein Gas. Die Theorie findet auf beide Fälle
nwendung und liefert eine neue Curve (p, t), welche im Durch-
chnittspunkt beginnt; diesen nannten wir den „vierfachen Punkt",
eil er der einzige ist, in welchem vier Phasen zweier Stoffe
leichzeitig bestehen können. Die Theorie umfaſst somit alle
möglichen Gleichgewichtszustände zwischen den Stoffen, welche
ich aus zwei Bestandtheilen bilden können.

P. de Heen [1]) entwickelte eine *theoretische Formel für die
lastische Kraft der Dämpfe als Function der Temperatur.* In
iner früheren Arbeit [2]) hat Er für die innere latente Wärme Q

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 165. — [2]) JB. f. 1881, 167.

folgende Gleichung gegeben: $Q = Q_0 (1 - 1,333\ \alpha t)$, worin der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit und Q_0 die inne latente Wärme bei 0° ist. Unter Anwendung der Formel a der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{Q}{u} = AT\frac{dp}{dt} - Ap,$$

worin u das specifische Volum des Dampfes, A das Wärmeäquivale der Arbeitseinheit und T die absolute Temperatur ist, ergiebt si

$$\frac{Q_0 (1 - 1.333\ \alpha t)}{u} = AT\frac{dp}{dt} - Ap.$$

Nimmt man die Gesetze von Gay-Lussac und Mariot als richtig an, wonach

$$u = \frac{p_0 u_0 (1 + \varDelta t)}{p}$$

($\varDelta$ ist der Ausdehnungscoefficient der Gase) und setzt $a = 27$ so folgt nach einigen Umformungen durch Integration

$$p = CT^{1 - \frac{1.33\alpha\ a Q_0}{A p_0 u_0}} \ldots e^{-\frac{Q_0 a (1 + 1.33 \alpha\ a)}{T A p_0 u_0}},$$

welches die fragliche Gleichung ist. Die Berechnung giebt Unte schiede bis 10 Procent, doch hält de Heen die Uebereinstin mung für sehr befriedigend wegen der Unsicherheit der zu Grun gelegten Constanten. Da die Gleichung für $T = 0$, den a soluten Nullpunkt, noch endliche Werthe giebt, kann sie nic genau richtig sein. De Heen formt sie daher um, indem Er d Temperatur von einem bestimmten Punkt ab zählt, und gelan zu einem Ausdruck, der bei dieser Temperatur auch den Wer Null annimmt. — De Heen verwahrt sich schliefslich gegen d Anspruch, als sollte die von Ihm [1]) entwickelte Theorie der Flüssi keiten den vorhandenen Thatsachen genau entsprechen, inde fast jedes Gesetz (z. B. das von Mariotte) nur annähern Geltung habe, und beim gegenwärtigen Stande unserer Kenn nisse über Molekularverhältnisse erst die Grundzüge der vo handenen Gesetze feststellbar seien.

G. P. Becker [2]) stellte *ein neues Gesetz der Thermochemie* a welches das „Gesetz der gröfsten Wirkung" von Berthelot a

[1]) JB. f. 885, 1105. — [2]) Sill. Am. Journ. [3] 31, 120.

rungen der Wärmetönungen, welche die Auflösung bei verschiedenen Temperaturen begleiten, folgen ähnliche Aenderungen für die *specifischen Wärmen* der *Salzlösungen*, indem diese nur innerhalb engbegrenzter Temperaturintervalle constant bleiben oder sich gleichförmig ändern. 5) Aehnliche Aenderungen erfährt die *Verbindungswärme* von Salz mit Krystallwasser. 6) Daraus folgt, dafs die *specifische Wärme* eines solchen Salzes nicht constant, und auch nicht genau gleich der Summe der specifischen Wärmen von wasserfreiem Salz und Eis ist, sondern gewöhnlich etwas kleiner. 7) Die allgemeine Tendenz zwischen 2° und 23° ist auf eine Zunahme der Bindungsenergie des Wassers gerichtet. 8) Jede Temperatur, bei welcher von dem Salz in der Lösung ein höheres *Hydrat* gebildet wird, ist durch eine *Abnahme* der *Verbindungswärme* zwischen Salz und Krystallwasser in festem Zustande bezeichnet. 9) Die Verbindungswärme bei der Vereinigung zweier Salze zu einem *Doppelsalz* unterliegt Aenderungen von derselben Beschaffenheit wie die bei der Verbindung von Salz mit Wasser, 10) Die Aenderungen der Verbindungswärme zweier Salze ist von entgegengesetzten Aenderungen der Verbindungswärme für das Doppelsalz und Krystallwasser begleitet. 11) Viele der untersuchten Salze zeigen theilweise ähnliche Curven, doch besitzt jedes besondere Eigenthümlichkeiten. 12) Die Eigenthümlichkeiten der einfachen Salze scheinen bis zu einem gewissen Grade bei den Doppelsalzen, welche sie bilden, wiederzukehren. So zeigen beide Magnesiumsalze ein Ansteigen der Curve bei 22°, beide Kupfersalze plötzliche Richtungsänderungen. Zum Schlufs verwahrt sich Pickering gegen eine zu weitgehende Verallgemeinerung dieser Schlüsse, da die Versuche sich auf Stoffe beziehen, die nicht nur demselben Typus, sondern auch derselben Classe dieses Typus angehören.

A. Figuier[1]) hat von Neuem die *Bildung der Salpetersäure in der Flamme* beobachtet. Daneben wurde das Auftreten von *Cyan* als Cyanwasserstoff constatirt. Letzteres stammt nicht aus dem Leuchtgase, da auch gereinigtes Gas die Reaction gab.

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 337 aus Journ. Pharm. Chim. [6] **13**, 374.

Stoffe anwendbar; für die *Olefine* ist wie für die *Paraffine* $x = \frac{q}{2}$, für Aether $x = \frac{q}{2} - 1$, ebenso für Alkohole, wofür gleichfalls im Original Beispiele gegeben werden.

D. Tommasi, der sich noch immer nicht überzeugen läfst, dafs „Sein“ *Gesetz der thermischen Constanten*[1]) mit dem vor vierzig Jahren von Hefs aufgestellten Gesetz der Thermoneutralität identisch ist, hat[2]) dasselbe auf die *Bildungswärmen* einer Reihe von Pikraten, Phtalaten, Iso- und Terephtalaten und Chloraten angewandt.

Sp. U. Pickering[3]) hat über den *Einflufs der Temperatur auf die chemische Verbindungswärme* eine ausgedehnte Abhandlung veröffentlicht, welche sich auf die Lösungswärmen der *Salze* $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4$, $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4$, $CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, $CuK_2(SO_4)_2$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und $LiSO_4$ bezieht. Die Bestimmungen beziehen sich auf Temperaturen zwischen 0° und 25° und sind sehr zahlreich, so dafs sie nicht sämmtlich wiedergegeben werden können; des Vergleiches mit den Messungen Anderer halber seien die Lösungswärmen bei etwa 18° verzeichnet:

$MgSO_4$	20425	cal.	$CuK_2(SO_4)_2$	9709	cal.
$MgSO_4 . 7H_2O$	— 3863	„	$CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	— 13728	„
$CuSO_4$	16222	„	Na_2SO_4	— 88	„
$CuSO_4 . 5H_2O$	— 2762	„	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	— 19158	„
$MgK_2(SO_4)_2$	11471	„	K_2SO_4	— 6467	„
$MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	— 9962	„	$LiSO_4$	6353	„

Seine allgemeinen Ergebnisse stellt Pickering wie folgt zusammen: 1) Die *Lösungswärme* eines *Salzes* bei verschiedenen Temperaturen wird nicht durch eine gerade Linie, sondern durch eine Curve, oder allgemein, eine Reihe von Curven dargestellt. 2) Jede dieser Curven weist wahrscheinlich auf die Existenz eines neuen Hydrats in der Lösung hin. 3) Die Bildung höherer *Hydrate* bei steigender Temperatur scheint nicht stattzufinden, wenn diese sich der Schmelztemperatur des hydratischen Salzes nähert, wie beim Glaubersalz. 4) Aus den beständigen Aende-

[1]) JB. f. 1882, 134. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 141. — [3]) Chem. Soc. Journ. 49, 260.

der Wärmetönungen, welche die Auflösung bei verschie-
Temperaturen begleiten, folgen ähnliche Aenderungen für
ifischen *Wärmen* der *Salzlösungen*, indem diese nur inner-
gbegrenzter Temperaturintervalle constant bleiben oder
ichförmig ändern. 5) Aehnliche Aenderungen erfährt die
ungswärme von Salz mit Krystallwasser. 6) Daraus folgt,
specifische Wärme eines solchen Salzes nicht constant,
h nicht genau gleich der Summe der specifischen Wärmen
sserfreiem Salz und Eis ist, sondern gewöhnlich etwas
7) Die allgemeine Tendenz zwischen 2° und 23° ist auf
nahme der Bindungsenergie des Wassers gerichtet. 8) Jede
ratur, bei welcher von dem Salz in der Lösung ein höheres
gebildet wird, ist durch eine *Abnahme* der *Verbindungs-*
zwischen Salz und Krystallwasser in festem Zustande be-
t. 9) Die Verbindungswärme bei der Vereinigung zweier
u einem *Doppelsalz* unterliegt Aenderungen von derselben
inheit wie die bei der Verbindung von Salz mit Wasser,
Aenderungen der Verbindungswärme zweier Salze ist von
ngesetzten Aenderungen der Verbindungswärme für das
alz und Krystallwasser begleitet. 11) Viele der unter-
Salze zeigen theilweise ähnliche Curven, doch besitzt
besondere Eigenthümlichkeiten. 12) Die Eigenthümlich-
der einfachen Salze scheinen bis zu einem gewissen Grade
Doppelsalzen, welche sie bilden, wiederzukehren. So
beide Magnesiumsalze ein Ansteigen der Curve bei 22°,
Kupfersalze plötzliche Richtungsänderungen. Zum Schlufs
t sich Pickering gegen eine zu weitgehende Verall-
rung dieser Schlüsse, da die Versuche sich auf Stoffe
, die nicht nur demselben Typus, sondern auch derselben
dieses Typus angehören.

Figuier[1]) hat von Neuem die *Bildung der Salpetersäure*
Flamme beobachtet. Daneben wurde das Auftreten von
als Cyanwasserstoff constatirt. Letzteres stammt nicht aus
uchtgase, da auch gereinigtes Gas die Reaction gab.

[1]) Chem. Centr. 1886, 337 *aus Journ. Pharm. Chim. [6] 13, 374.*

Wohl aber ist sein Auftreten an das Vorhandensein von freien Kohlenstoff als Rufs u. dergl. geknüpft.

G. W. Whipple[1]) beschreibt die *Prüfung von Thermometern beim Gefrierpunkt des Quecksilbers*, welche im Observatorium zu Kew angewendet wird, um Alkohol-Thermometer, die in kalten Gegenden zu meteorologischen Beobachtungen dienen sollen, in Bezug auf ihre Gradeintheilung zu controliren.

Sp. U. Pickering veröffentlicht[2]) Bemerkungen über das Kalibriren und Aichen von *Quecksilberthermometern*, welche nicht eben viel Neues enthalten. Derselbe berechnet[3]) die wahrscheinlichen *Versuchsfehler bei der Ausführung calorimetrischer Messungen*. Die Ergebnisse sind individueller Natur; sie gelten für die benutzten Thermometer und Calorimeter und zeigen sich abhängig von der Geschicklichkeit des Experimentators. Ferner macht Derselbe[4]) Mittheilungen über feine *calorimetrische Thermometer*. Er beschreibt einen längst bekannten Kunstgriff, den Umfang eines Thermometers durch Abwerfen eines Theils des Quecksilbers in eine obere Kugel zu erweitern. Ebenso beschreibt Er von Neuem die früher von Pfaundler und Platter[5]) beobachtete Trägheit im Einstellen, welche das Arbeiten mit Thermometern von sehr feinem Kaliber und grofsem Gefäfs umständlich und unzuverlässig macht.

W. N. Shaw[6]) mifst, um die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der festen Punkte an *Quecksilberthermometern* zu umgehen, den Dampfdruck des Wassers in einem Raume, welcher das Thermometer enthält, und leitet aus diesem mittelst Regnault's Tabellen die wahre Temperatur ab. Dazu bestimmt Er die Wasserdampfmenge, welche in einem gegebenen Luftvolum enthalten ist, durch Absorption in Trockenröhren, welche vor und nach dem Versuche gewogen werden, und erhält daraus den Dampfdruck e (in Centimetern) nach der Formel:

$$e = \frac{76\,(1 + \alpha t)}{\Delta d} \cdot \frac{w}{V} \cdot \frac{B - e}{B - E} \cdot \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t},$$

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 27. — [2]) Daselbst 180. — [3]) Daselbst 324. — [4]) Daselbst 330. — [5]) JB. f. 1869, 93. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 10, 24 aus Cambr. Phil. Trans. 14.

orin V das Volum des Aspirators, T seine Temperatur und E der ugehörige Dampfdruck ist. B bedeutet den Barometerstand, Δ ie Dichte der Luft bei 0° und d die des Wasserdampfes, t ist ndlich die Temperatur der Luft und w das Gewicht des aufgefangenen Wassers. Die zu bestimmenden Gröfsen e und t kommen allerdings auch rechts vor, doch nur als Correctionen, o dafs ein angenäherter Werth genügt. Es mag fraglich erscheinen, ob die Methode praktisch ist, da die Erhaltung einer constanten Temperatur während des Versuches eine unumgängliche Bedingung ist, die man nicht leicht erfüllen kann.

A. W. Clayden[1]) bemerkt zu einer Notiz von Clark[2]) über die Bestimmung des *Quecksilbervolums* in einem fertigen *Thermometer* aus dem Volumgewichte des Instrumentes nach der Formel $V_1 = V(S - S_2)/S_1 - S_2$, worin V_1 das Volum des Quecksilbers, S_1 sein specifisches Gewicht, V das Volum des Thermometer, S sein specifisches Gewicht und S_2 das specifische Gewicht des Glases ist, dafs dieselbe einen Fehler enthalte und durch

$$V_1 = \frac{V(S - S_2)}{S_1 - S_2 \dfrac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}}$$

ersetzt werden müsse, in welcher α der Ausdehnungscoefficient des Glases, β der des Quecksilbers und t die Temperatur ist, bei welcher das Quecksilber das ganze Thermometer anfüllt.

R. Fuess[3]) berichtete über eine anomale Erscheinung an einem *Luftthermometer*, dessen metallenes Gefäfs eine im Verhältnifs zum Inhalte sehr grofse Oberfläche besafs. Der Druck in einem solchen stieg bei der Erwärmung auf 100° um 30,90 cm, statt, wie berechnet, um 28,01 cm. Bei der Wiederholung des Versuches wurde die Steighöhe immer geringer, ohne aber auf ihren normalen Werth herabzugehen. Aehnliches zeigte sich an einem Thermographen mit gleichfalls metallenem langcylindrischem Gefäfse. Fuess erklärt die Erscheinung durch Loslösung verdichteter Luft von den Metallflächen; für das Herab-

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 248. — [2]) JB. f. 1885, 118. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 90 aus Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 274.

sinken des Druckes bei 100° weifs Er keinen Grund anzuge
Ein Ersatz der Luft durch Stickstoff ändert nichts an der
scheinung.

Grassi[1]) beschreibt ein neues, sehr empfindliches *I
thermometer*. Dasselbe besteht aus einem Luft und eine Sp
flüssigkeit enthaltenden Gefäfse und einem Steigrohre.
Steigrohr, in welches die Flüssigkeit bei der Ausdehnung
Luft durch die Wärme gedrückt wird, ist aber nicht wie
wöhnlich senkrecht nach oben geführt, sondern verläuft abw
geneigt. Dadurch wird, wenn die Sperrflüssigkeit in das S
rohr tritt, der Druck, unter dem das Gas steht, nicht vergrö
sondern verkleinert, und es erfolgt eine um so stärkere Vers
bung des Flüssigkeitsfadens, je gröfser die Neigung ist.
einem bestimmten Winkel wird das System unstabil; bis d
kann aber jeder Grad von Empfindlichkeit erreicht werden.
Sperrflüssigkeit dient Amylalkohol (Petroleum wäre viell
noch passender. *W. O.*). Ein ausgeführtes Instrument gab
$^1/_{300}$ Grad einen Millimeter Ausschlag.

K. Olszewski[2]) hat verschiedene *Gasthermometer*
niederen Temperaturen verglichen. Stickstoff und Sauer
weichen von Wasserstoff zwischen — 32,5° und — 151,0°[3])
höchstens — 1,0° und — 2,1° ab; ersterer blieb bei — 1
nur um — 1,9° gegen Wasserstoff nach. Da die kriti
Temperatur von Stickstoff — 146° und von Sauerstoff — 1
ist, so wird nach der Analogie geschlossen, dafs ein *Wa
stoffthermometer* bis — 220° nicht mehr als um 1° fehle
sein könne.

T. C. Mendenhall[4]) stellt ein *Differential-Widersta
thermometer* aus einem grofsen Quecksilberthermometer, de
Capillare etwa 1 mm weit ist, her, indem Er durch die Capi
einen feinen Platindraht von etwa 0,08 mm Durchmesser z
dessen unteres Ende in der Kugel befestigt ist, während
obere Ende ebenso wie das Quecksilber des Thermometers

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 387. — [2]) Daselbst 679. — [3]) Wahrschei
ein Druckfehler für 115,0°. — [4]) Chem. News 53, 293.

Zuleitungen versehen ist. Ein elektrischer Strom geht durch das Quecksilber, soweit dieses reicht, und dann weiter durch den dünnen Platindraht. Da dessen Widerstand weit gröfser ist, als der der Quecksilbersäule, so nimmt mit steigender Temperatur der Gesammtwiderstand ab und umgekehrt, nach der Formel $R_t = R_0 - [S(1 - kl) - g]t - (ks - gh)t_2$, worin R_t und R_0 die gesammten Widerstände bei t^0 und 0^0, S und g die Widerstände der Länge eines Grades vom Draht und vom Quecksilber, k und h die Temperaturcoefficienten von Platin und von Quecksilber bedeuten. Die Formel ist nicht ganz streng, aber von genügender Annäherung. Der Apparat soll namentlich zu meteorologischen Messungen, für Erdtemperaturen und dergleichen, dienen, da man die Bestimmungen damit im Laboratorium machen kann. Die Empfindlichkeit kann durch passende Dimensionsverhältnisse beliebig gesteigert werden; statt des Galvanometers kann man sich in der Wheatstone'schen Brücke bei der Bestimmung des Widerstandes des Telephons bedienen. Mendenhall meint, dafs eine Messung in weniger als einer Minute ausgeführt werden könne. — Hierzu schlägt S. Evershed [1]) vor, statt des einen Drahtes deren zwei in der Thermometerröhre aufzuspannen. Dadurch wird nicht nur die Empfindlichkeit mehr als doppelt so grofs, sondern die Formel wird auch einfacher, indem sie die Gestalt $R_t = R_0 - 2st(1 + kt)$ erhält. Aufserdem kann die zugehörige Wheatstone'sche Brücke unmittelbar eine Theilung nach Temperaturen erhalten, so dafs jede Rechnung vermieden wird.

Immisch [2]) beschreibt ein *Thermometer*, welches aus einer mit einer Flüssigkeit gefüllten, gekrümmten Röhre besteht, die an einem Ende befestigt ist. Die Volumänderung der Flüssigkeit bei Temperaturänderungen bedingt Gestaltänderungen der Röhre, welche das freie Ende derselben bewegen. Die Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen.

---

[1]) Chem. News **54**, 60. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 679 aus Nature **34**, 334.

H. C. C. Maisch[1]) giebt Anweisungen zur *Bestimmung von Schmelzpunkten* pharmaceutischer Artikel, die nichts wesentlich Neues enthalten.

A. Siwoloboff[2]) bringt zur *Siedepunktsbestimmung* kleiner Mengen Flüssigkeit diese in eine unten verschmälerte und zugeschmolzene Röhre, die an dem Thermometer befestigt wird, und sodann das Ganze in ein durchsichtiges Bad, wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Um das Sieden zu erleichtern, wird in die Flüssigkeit eine Capillare gestellt, die man kurz über dem unteren Ende in der Flamme hat zusammenfallen lassen, wodurch ein kleines Luftbläschen in der erwärmten Flüssigkeit festgehalten wird.

H. Wild[3]) hat neue Versuche über die Bestimmung der wahren *Lufttemperatur* angestellt, die sich auf die bei meteorologischen Temperaturmessungen zu beobachtenden Maſsnahmen beziehen. Am besten dient ein gut ventilirtes Blechgehäuse zur Aufnahme des Thermometers, oder es wird ein Thermometer mit vergoldeter Kugel durch die Luft geschwungen.

H. Bailey[4]) beschreibt einen *Apparat zur Erhaltung constanter Temperaturen bis 600°*, welcher aus einem Gasofen mit selbstregulirender Heizung besteht. Im Ofen befindet sich das Gefäſs eines Luftthermometers, welches durch eine Capillare mit einem zweischenkeligen Manometer in Verbindung steht. Der freie Schenkel des Manometers ist mit einem Zuführungs- und Abführungsrohre für Leuchtgas in gebräuchlicher Weise so versehen, daſs die Erhebung des Quecksilbers über einen gewissen Stand den Gaszufluſs abschlieſst. Das Manometer gestattet die Temperatur in bekannter Weise zu berechnen.

G. P. Grimaldi[5]) hat über die *Wärmeausdehnung einiger Flüssigkeiten* unter verschiedenem Druck eine Abhandlung veröffentlicht. Die allgemeinen Ergebnisse sind, daſs die Ausdeh-

---

1) Pharm. Journ. Trans. [3] **17**, 351. — 2) Ber. 1886, 795. — 3) Ann. Phys. Beibl. **10**, 390; aus Rep. f. Meteorol. **10**, 1, 1885. — 4) Chem. News **54**, 302. — 5) Ber. (Ausz.) 1886, 524; aus Atti d. R. Ac. dei Lincei, Rct. 1886, 231.

nung mit wachsender Temperatur schnell zunimmt, mit wachsendem Druck abnimmt, und zwar beim *Aether* genau proportional dem Druck.

A. Bartoli und E. Stracciati[1]) veröffentlichen über die *Beziehung der thermischen Ausdehnung zur kritischen Temperatur* polemische und kritische Bemerkungen gegen Thorpe und Rücker[2]).

J. Joly[3]) beschreibt eine *Anwendung der Condensation zur Calorimetrie.* Wird in gesättigten Dampf einer Flüssigkeit von der Temperatur t_2 ein Körper von der Temperatur t_1 hineingebracht, so verdichtet sich auf ihm eine Flüssigkeitsmenge w, welche gegeben ist durch $W C(t_2 - t_1) = w \lambda$, worin W das Gewicht des Körpers, C seine specifische Wärme und λ die latente Dampfwärme der Flüssigkeit bedeutet; daraus läſst sich die *specifische Wärme* C des Körpers berechnen, wenn die Dampfwärme λ bekannt ist. Der Versuch wird ausgeführt, indem der Körper in einen Träger von Platin gelegt wird, der mittelst eines feinen Drahtes an der Wage hängt und unten eine kleine Schale zur Aufnahme der Wassertropfen trägt. Nach Herstellung des Gleichgewichts wird derselbe mit einem Gefäſse von dünnem Metall umgeben, welches mit einer Oeffnung zum freien Durchtritt des Drahtes versehen ist. Alsdann wird Dampf aus einem kleinen Kessel in das Gefäſs geleitet und die Gewichtszunahme bestimmt; das Gewicht wird bald constant und ist danach der Versuch zu Ende. Die Anfangstemperatur muſs vorher abgelesen werden, λ und t_2 entnimmt man unter Rücksicht auf den herrschenden Barometerstand aus den Tabellen von Regnault. Auch muſs Rücksicht auf die Verschiedenheit des Auftriebes in Luft und Wasserdampf genommen werden.

Joly schildert die Methode als bequem in der Ausführung. Die Genauigkeit der Uebereinstimmung bei wiederholten Versuchen übertrifft die von Regnault nach der Mischmethode erreichte.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **22**, 533. — [2]) JB. f. 1884, 199. — [3]) Chem. News **54**, 266; Lond. R. Soc. Proc. **41**, 248, 352.

F. Fischer[1]) hat ein verbessertes *Calorimeter* zur Bestimmung des Heizwerthes von *Brennmaterialien* beschrieben. Die Verbesserung besteht wesentlich darin, dafs die Verbrennungsgase statt durch eine Schraubenröhre, wie bei Favre und Silbermann[2]), durch ein flaches Gefäfs geleitet werden, in welchem sie durch eingesetzte Wände gezwungen werden, einen längeren Weg zurückzulegen. Die übrigen Einzelheiten sind ohne Zeichnung schwer verständlich zu machen.

L. Boltzmann[3]) giebt eine Anweisung, um die Correctionen bei den *Beobachtungen am Bunsen'schen Eiscalorimeter* nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.

Eine Modification des Bunsen'schen *Eiscalorimeters*, welche B. Stewart[4]) beschreibt, ist eher als Modification des Favre-Silbermann'schen[2]) Quecksilbercalorimeters zu bezeichnen, da es aus einem solchen besteht, dessen äufsere Umgebung durch Eis bei constanter Temperatur gehalten wird.

Pionchon[5]) hat *calorimetrische Studien über Metalle bei hohen Temperaturen* begonnen. Zur Temperaturmessung dient das calorimetrische Verfahren, nach welchem eine Platinkugel von der fraglichen Temperatur in Wasser abgekühlt wird; die abgegebene Wärme ist nach Violle[6]) dargestellt durch $q = 0{,}0317\,t + 0{,}000006\,t^2$. Um sich zu überzeugen, dafs in Seinen Erhitzungsapparaten die Platinkugel und der Untersuchungskörper die gleiche Temperatur haben, stellte Er Vergleichsversuche mit zwei *Platin*stücken an, welche befriedigende Uebereinstimmung gaben. Eine *Platin-Iridium*legirung mit 10 Procent Iridium hatte genau die *specifische Wärme* des Platins, die nach Violle auch das reine Iridium besitzt. Eine *Platin-Palladium*legirung zeigte eine abweichende specifische Wärme, welche indessen derjenigen gleich war, welche sich aus der der Bestandtheile berechnet. Es gilt somit auch für diese Legirung das von Regnault aufgestellte Gesetz, dafs die

---

1) Chem. Centr. 1886, 402 aus Ztschr. d. Ver. d. Ingenieure **30**, 44. — 2) Siehe Favre, JB. f. 1872, 62. — 3) Ann. Chem. **232**, 125. — 4) Ann. Phys. Beibl. **10**, 566 aus Rep. Brit. Assoc. 1883, 432. — 5) Compt. rend. **102**, 675. — 6) JB. f. 1877, 95.

Metalle in den *Legirungen* ihre specifische Wärme beibehalten. Der *calorimetrischen Untersuchung des Eisens bei hohen Temperaturen* hat Pionchon[1]) eine spätere Abhandlung gewidmet. Die Versuche wurden mit weichem Eisen von Berry ausgeführt, welches nur Spuren von Silicium und Kohle enthält und beim plötzlichen Abkühlen keine Spur von Erhärtung zeigt. Für die zwischen t^0 und 0^0 abgegebene Wärmemenge gilt folgende Formel: $q = 0{,}11012\,t + 0{,}00002533\,t^2 + 0{,}0000005467\,t^3$; dieselbe verliert bei 660° ihre Gültigkeit, bei welcher Temperatur q viel schneller zu wachsen beginnt. Zwischen 660° und 723° kann man setzen $q = 0{,}57803\,t - 0{,}0014360\,t^2 + 0{,}0000011950\,t^3$.

Von 723° bis 1000° endlich ist die Zunahme von q proportional der Temperatur: $q = 0{,}218\,t - 39$. Die specifische Wärme hat den doppelten Werth angenommen. *Kupfer* zeigt nichts von diesen Eigenthümlichkeiten, woraus hervorgeht, dafs sie nicht durch Versuchsfehler begründet sind. Andererseits verhielt sich *Eisenschwamm*, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff bei heller Rothglühhitze erhalten, durchaus wie Eisen von Berry.

Hierzu bemerkt E. Becquerel[2]), dafs bei 600° *Eisen* gleichfalls eine andere bemerkenswerthe Aenderung erleidet, indem es seine *magnetischen* Eigenschaften verliert. *Nickel* thut dies bei 400° und *Kobalt* in Weifsglühhitze; es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei diesen Temperaturen ähnliche thermische Unregelmäfsigkeiten auftreten.

A. Winkelmann[3]) hat über die *Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur* eine Untersuchung ausgeführt, die von ausschliefslich physikalischem Interesse ist.

M. Ballo[4]) hat die *Wärmeleitfähigkeit* einiger *Baumaterialien* bestimmt, indem Er ein bleiernes Dampfrohr spiralförmig in das fragliche Material einbettete und das in gegebener Zeit aus durchgeleitetem Dampf condensirte Wasser mafs. In der Abhandlung macht sich eine auffällige Unkenntnifs der in Betracht kommenden Umstände geltend; so werden die Dimensionen der erwärmten Masse

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1454. — [2]) Compt. rend. **102**, 1457. — [3]) Ann. Phys. [2] **29**, 68. — [4]) Dingl. pol. J. **260**, 275.

als gleichgültig angesehen. Auch wundert sich Ballo darüber, dafs nach wenigen Stunden die Temperatur an allen Stellen der untersuchten Blöcke constant wird, „trotzdem aber noch Wärme in gleichbleibender Menge durchgeleitet wird“, und kann sich diese Thatsache nur durch eine Fortpflanzung der Wärme in schlechten Leitern vermöge einer Art Strahlung erklären *(W. O.)*

A. Batelli[1]) hat im Anschlufs an ältere Versuche von Tomlinson gezeigt, dafs durch *Magnetisirung* die *Wärmeleitung* des *Eisens* geringer wird. Die Einzelheiten haben ausschliefslich physikalisches Interesse.

Thermische Nachwirkungen bei Metallen[2]) sind von der deutschen Normal-Aichungs-Commission gemacht worden. Gehärtete *Stahl*gegenstände verkleinern ihre Dimensionen, wenn sie erwärmt (z. B. auf 100°) und wieder auf ihre frühere Temperatur abgekühlt werden, und zwar um so mehr, je höher die Erwärmung war. Auch bei Zimmertemperatur allein finden solche Verkürzungen statt. — *Messing*stäbe zeigen sich nach dem Erwärmen länger, als sie vorher waren; ein Meterstab nahm um 0,07 mm zu. Diese Verlängerung begann nach einiger Zeit zurückzugehen, doch war nach zwei Jahren die frühere Länge nicht erreicht. Messingene Hohlmafse verkleinerten sich bei der Aufbewahrung.

G. Weidmann[3]) verglich die *elastische und thermische Nachwirkung* verschiedener *Glas*sorten. Bekanntlich nehmen elastische Körper, wenn man sie deformirt hat, nach der Entlastung nicht alsbald ihre frühere Form an, sondern behalten einen Theil der Deformation bei, der sich nur langsam verliert. Ebenso nimmt erwärmtes Glas beim Abkühlen auf seine frühere Temperatur nicht gleich wieder sein früheres Volum ein, sondern behält einige Zeit ein grösseres bei; letztere Erscheinung bedingt die Nullpunktsänderungen der *Quecksilberthermometer*. Weidmann zeigt nun, dafs beide Erscheinungen insofern im Zusammenhange stehen, als Glas von grofser, resp. geringer thermischer Nachwirkung auch grofse, resp. geringe elastische Nachwirkung zeigt, und umgekehrt.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 780. — [2]) Dingl. pol. J. **262**, 333. — [3]) Ann. Phys. [2] **29**, 214.

H. Kopp[1]) prüfte auf Grundlage einiger Messungen von P. de Heen[2]) Seine früher aufgestellten *Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen.* Nach denselben ist die Molekularwärme einer Verbindung $C_c H_h O_o X_x$ gegeben durch den Ausdruck c.1,8 + h.2,3 + 0,4 + x.64, worin X für alle Elemente steht, deren Atomwärme 6,4 beträgt[3]). Die Berechnung der von de Heen untersuchten Stoffe nach dieser Formel giebt Resultate, welche mit denen der Messung übereinstimmen. Einzelne Ausnahmen werden discutirt, wobei sich für die betreffenden Stoffe auch noch andere auffällige Beziehungen ergeben, welche entweder Messungsfehler oder ein abnormes Verhalten der Stoffe wahrscheinlich machen. Das von Berthelot[4]) inzwischen untersuchte Chloralhydrat stimmt mit der obigen Formel.

Dugald Clerk[5]) macht Mittheilungen über die *specifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen.* Von Mallard und Le Chatelier[6]), sowie von Berthelot und Vieille[7]) ist diese Gröfse in der Weise bestimmt worden, dafs dieselben explosive Gasgemenge in einem geschlossenen Cylinder verbrannten und durch eine Registrirvorrichtung den höchsten erreichten Druck bestimmten. Indem Sie aus diesem die entsprechende Temperatur berechneten, konnten Sie aus letzterer und der bekannten Verbrennungswärme des Gemenges seine specifische Wärme erfahren. Clerk wiederholte die Versuche unter Anwendung eines Indicators, welcher nicht nur das Druckmaximum aufzeichnet, sondern den ganzen Verlauf der Druckänderung erkennen läfst. Aus den erhaltenen Diagrammen ergiebt sich in einzelnen Fällen ein relativ langes Andauern des gröfsten Druckes. Daraus wird geschlossen, dafs im Augenblick, wo dieser eben erreicht ist, die Verbrennung nicht vollständig sein kann, denn sonst müfste der Druck wegen der Abkühlung sofort nach Erreichung des Maximums schnell abfallen. Wenn aber die Verbrennung nicht vollständig ist, so fällt damit die Grund-

[1]) Ber. 1886, 813. — [2]) JB. f. 1883, 118. — [3]) JB. f. 1864, 44. — [4]) JB. f. 1877, 125. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 11. — [6]) JB. f. 1881, 1089. — [7]) JB. f. 1884, 183.

lage der oben erwähnten Rechnungen, und die von den fra schen Forschern gezogenen Schlüsse, dafs die specifische V der fraglichen Gase (O, H, N, H_2O u. s. w.) bei 2000° bi das Doppelte oder Dreifache des Werthes bei niederen T raturen ansteige, werden unhaltbar.

H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) hat die *Lösungen der wasserstoffsäure*, sowie das *Hydrat* $HBr.2H_2O$ thermisch sucht. Die nachstehende Tabelle enthält die *specifische Wärn* Lösungen $HBr.nH_2O$ unter C, und unter M deren Molekular

n 200, 100, 50, 20,12, 10, 7,01, 5,69, 4,92, 4,85, 4,65,
2,92, 2,72, 2,48, 2,0, 1,84.

M 35,66, 17,70, 870, 338,5 160,5, 111,7, 91,7, 79,8, 78,9
66,4, 49,9, 46,8, 44,2, 41,5, 43,6.

C 0,9688, 0,9402, 0,8876, 0,7641, 0,6154, 0,5397, 0,5005,
0,4694, 0,4640, 0,4340, 0,3742, 0,3608, 0,3524, 0,3553,

Die Zahlen stimmen gut mit älteren Bestimmunge Thomsen und Marignac[2]). In der Nähe von HBr. erreichen die Werthe ein Minimum.

Die Verdünnungswärmen der Lösungen $HBr.nH_2$ $200 - nH_2O$ sind die folgenden (bei 15°):

n	$HBr.nH_2O, 200-nH_2O$	HBr, nH_2O
0	20 000 cal.	0 cal.
1,84	64 740 „	13 260 „
2,00	60 180 „	13 920 „
2,25	5 350 „	14 650 „
2,50	4 800 „	15 200 „
2,75	4 300 „	15 700 „
3	3 850 „	16 150 „
4	2 700 „	17 300 „
5	2 100 „	17 900 „
6	1 600 „	18 400 „
7	1 200 „	18 800 „
8	1 100 „	18 900 „
10	1 000 „	19 000 „

Die letzte Columne enthält die Absorptionswärmen vo in nH_2O. Wenn man das feste Hydrat $HBr.2H_2O$ von – in Wasser von 10° auflöst, so werden 1778 cal. entbunden.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 323. — [2]) Vergl. auch die Wert Chlorwasserstoffsäure: JB. f. 1870, 95 ff. (Thomsen) und daselbst, (*Marignac*).

[flüss]ige Hydrat von derselben Temperatur giebt 4823 cal., so dafs [d]ie Schmelzwärme — 30,45 cal. beträgt. Für die Bildung des [fest]en Hydrats bei — 15° folgt 16 920 cal. Hieraus werden die [T]ransformationswärmen des Hydrats berechnet.

Durch einige Abweichungen der Beobachtungen von der Theorie veranlafst, hat Derselbe [1]) (wie im Anschlufs an obige Untersuchungen zu bemerken ist) ein *neues Hydrat des Bromwasserstoffs* entdeckt. Dasselbe entsteht aus dem früher bekannten $HBr . 2 H_2O$, wenn Bromwasserstoffgas darauf unter verstärktem Druck einwirkt. Die mit grofsen Schwierigkeiten verbundene Analyse ergab die Zusammensetzung $HBr . H_2O$. Durch Berücksichtigung dieses Hydrats und seiner Dissociationsverhältnisse ergab sich eine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, soweit sich entsprechende Rechnungen oder Schätzungen ausführen liefsen. Das Gleiche gilt für die Anwendungen der Theorie auf die *Hydrate von schwefliger Säure, Chlor und Brom* [2]), wobei gleichfalls die Form *der Dissociations*curven sich nur qualitativ verfolgen läfst.

L. Pebal und H. Jahn [3]) haben die *specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen* zum Zwecke einer genaueren Kenntnifs des explosiven Antimons, welches bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromantimon entsteht, untersucht. Da dieses bereits bei 35° sich zersetzt, so mufste das zur Bestimmung erforderliche Temperaturintervall nach unten verlegt werden. Zu dem Zwecke wurde die Temperatur der festen *Kohlensäure* von Neuem bestimmt und gleich — 79,90° gefunden.

Reines *Antimon* hatte die specifische Wärme

zwischen	33°	und	0°	0,0495	5,99
„	0°	„	— 21°	0,0486	5,88
„	— 21°	„	— 76°	0,0499	6,04

Daneben sind die Atomwärmen verzeichnet.

Antimontrichlorid ergab die specifische Wärme

zwischen	33°	und	0°	0,110
„	0°	„	— 21°	0,100
„	— 21°	„	— 77°	0,102

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 363. — [2]) Daselbst 5, 380. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 584.

Antimontribromid ergab

zwischen	33° und	0°		0,0709
"	0° "	— 21°		0,0613
"	— 21° "	— 80°		0,0640

Explosives *Antimon* aus Antimonchlorid wurde vor und nac der Zersetzung untersucht; es ergab

			vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	aus $SbBr_3$
zwischen	33° und	0°	0,0559	0,0553	0,0588
"	0° "	— 20°	0,0516	0,0520	0,0565
"	— 20° "	— 75°	0,0540	0,0538	0,0603

Daher ändert sich die Wärmecapacität nicht durch de Uebergang aus der explosiven in die gewöhnliche Modificatio Zieht man die Atomwärme des Antimons von der der Verbi dungen ab, so bleibt für die *Atomwärme* des *Chlors* zwische den angegebenen Temperaturen 6,345, 5,62 und 5,72, und f die des *Broms* 6,52, 5,40, 5,67. Auffällig ist die Zunahme d Zahlen bei sehr tiefen Temperaturen. Indessen ist diese spät als von Versuchsfehlern herrührend erkannt worden [1]).

Eine Mittheilung von Pionchon [2]) enthält die Bestimmung d *specifischen Wärmen* und *Schmelzwärmen* von *Silber*, *Zinn*, *Eise* *Nickel* und *Kobalt*. In der nachstehenden Tabelle stehen unter die von dem erhitzten Metalle zwischen 0° und t^0 abgegebene Wärmemengen, unter γ die wahren specifischen Wärmen bei d Temperatur t.

Silber 0° bis 907°
$$\begin{cases} q = 0{,}0578\,t + 0{,}000\,004\,4\,t^2 + 0{,}000\,000\,006\,t^3 \\ \gamma = 0{,}0578 + 0{,}000\,008\,8\,t + 0{,}000\,000\,018\,t^2 \end{cases}$$

907° " 1100°
$$\begin{cases} q = 0{,}0748\,t + 17{,}20 \\ \gamma = 0{,}0748 \end{cases}$$

Zinn 232,7° " 1100°
$$\begin{cases} q = 14{,}375 + 0{,}061\,29\,t - 0{,}000\,010\,47\,t^2 + 0{,}000\,000\,010\,34 \\ \gamma = 0{,}061\,29 - 0{,}000\,020\,95\,t + 0{,}000\,000\,031\,03 \end{cases}$$

Eisen 0° " 660°
$$\begin{cases} q = 0{,}110\,12\,t + 0{,}000\,025\,33\,t^2 + 0{,}000\,000\,054\,67 \\ \gamma = 0{,}110\,12\,t + 0{,}000\,050\,67\,t + 0{,}000\,000\,164\,0\,t \end{cases}$$

660° " 720°
$$\begin{cases} q = 0{,}5780\,t - 0{,}001\,436\,t^2 + 0{,}000\,001\,195\,t^3 \\ \gamma = 0{,}5780 - 0{,}002\,872 + 0{,}000\,003\,585\,t^2 \end{cases}$$

720° " 1000°
$$\begin{cases} q = 0{,}218\,t - 39 \\ \gamma = 0{,}218 \end{cases}$$

1050° " 1200°
$$\begin{cases} q = 0{,}198\,87\,t - 23{,}44 \\ \gamma = 0{,}198\,87 \end{cases}$$

---

[1]) Mündliche Mittheilung von L. Pebal an *W. O.* — [2]) Compt. ren 103, 1122.

ckel 0^0 bis 230^0 $\begin{cases} q = 0{,}108\,36\,t + 0{,}000\,022\,33\,t^2 \\ \gamma = 0{,}108\,36 + 0{,}000\,044\,66\,t \end{cases}$

230^0 „ 400^0 $\begin{cases} q = 0{,}183\,493\,t - 0{,}000\,282\,t^2 + 0{,}000\,000\,467\,t^3 \\ \gamma = 0{,}183\,493 - 0{,}000\,564\,t + 0{,}000\,001\,400\,t^2 \end{cases}$

400^0 „ 1159^0 $\begin{cases} q = 0{,}099\,t + 0{,}000\,033\,75\,t^2 + 6{,}55 \\ \gamma = 0{,}099 + 0{,}000\,061\,75\,t \end{cases}$ [1]

Kobalt 0^0 „ 890^0 $\begin{cases} q = 0{,}105\,84\,t + 0{,}000\,022\,87\,t^2 + 0{,}000\,000\,021\,942\,7\,t^3 \\ \gamma = 0{,}105\,84 + 0{,}000\,045\,73\,t + 0{,}000\,000\,065\,8\,t^2 \end{cases}$

890^0 „ 1150^0 $\begin{cases} q = 0{,}124\,t + 0{,}000\,04\,t^2 - 14{,}8 \\ \gamma = 0{,}124\,t + 0{,}000\,08\,t \end{cases}$

Das Silber hat im festen und flüssigen Zustande fast die gleiche specifische Wärme, $\gamma_{800} = 0{,}076$; $\gamma_{100} = 0{,}0748$. Flüssiges Zinn ändert zwischen 250^0 und 1100^0 seine specifische Wärme nur von 0,0580 bis 0,0758, also viel weniger, als die zusammengesetzten Flüssigkeiten. — Die magnetischen Metalle erfahren allotrope Umwandlungen, *Eisen* bei 660^0 bis 720^0, und bei 1050^0; *Nickel* zwischen 220^0 und 400^0, *Kobalt* bei 300^0. Bei denselben Temperaturen scheinen die magnetischen Eigenschaften zu verschwinden. — Die specifische Wärme der *Kohle* wurde ferner bestimmt und in Uebereinstimmung mit den Messungen von Weber gefunden. Schliefslich machte Er einige Bemerkungen über die beschränkte Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit.

R. Schiff[2]) hat die *specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen* in eingehender Weise untersucht. Die Stoffe wurden in einer Platinflasche von kreuzförmigem Querschnitt (zum Behufe schneller Wärmeabgabe) mittelst der Dämpfe geeigneter Flüssigkeiten erwärmt und alsdann in einem Calorimeter abgekühlt, welches 500 ccm Wasser enthielt. Die Flasche diente als Rührer; ein Thermometer in derselben, welches vor der Uebertragung in das Calorimeter entfernt wurde, gab die Anfangstemperatur. Die Beobachtungsfehler betragen durchschnittlich nicht über 0,5 Proc. Auf die Darstellung reiner Präparate wurde die äufserste Sorgfalt verwandt. Insbesondere ist die Entfernung der letzten Spuren Wasser von Wichtigkeit,

---

[1]) Diese Zahl, oder die entsprechende 0,000 033 75 ist durch einen Druckfehler entstellt. — [2]) Ann. Chem. *234*, *300*.

da dieses die specifische Wärme sehr bedeutend erhöht. Di Resultate sind von unerwarteter Einfachheit. Alle Fettsäure*ester* $C_nH_{2n}O_2$, haben bei gleichen Temperaturen gleiche specifisch Wärme, entsprechend der Formel $C_{t-t'} = 0,4416 + 0,00044 (t + t'$ worin $C_{t-t'}$ die mittlere specifische Wärme zwischen den Tempe raturen t und t' darstellt; die wahre specifische Wärme k_t bei t beträgt $k_t = 0,4416 + 0,00088\,t$. Es wurden im Ganzen 27 ve schiedene *Ester* untersucht, welche sich dem erwähnten Gesetz mit aller Strenge fügen. Die Ester der Benzoësäure haben spec fische Wärmen, die durch folgende Formeln wiedergegeben werde

Benzoësäure-Methyläther . . . . $k_t = 0,3630 + 0,000\,750\,t$
Benzoësäure-Aethyläther . . . . $k_t = 0,3740 + 0,000\,750\,t$
Benzoësäure-Propyläther . . . . $k_t = 0,3830 + 0,000\,750\,t$

Die Constanten sind also verschieden, die Aenderungscoeff cienten dagegen gleich. Geometrisch werden die specifische Wärmen der drei Stoffe durch drei parallele Gerade dargestell Aehnlich verhalten sich die Phenoläther:

Phenol-Methyläther und *Kresol-Methyläther*. $k_t = 0,4054 + 0,000\,86\,t$
Xylenol-Methyläther . . . . $k_t = 0,4170 + 0,000\,86\,t$
Phenol-Aethyläther und *Phenol-Propyläther*
und *Kresol-Aethyläther* . . . . $k_t = 0,4288 + 0,000\,86\,t$

Die Aenderungscoefficienten sind sämmtlich gleich. Gleich gilt für die *aromatischen Kohlenwasserstoffe:*

Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol . . . . $k_t = 0,3834 + 0,001\,043\,0\,t$
Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen . . $k_t = 0,3929 + 0,001\,043\,0\,t$
Propylbenzol, Cymol . . . . $k_t = 0,4000 + 0,001\,043\,0\,t$

Ebenso verhalten sich die *Säuren* der Fettreihe:

Essigsäure, Propion- und *Buttersäure* . . $k_t = 0,4440 + 0,001\,418\,t$
Isobutter- und *Isovaleriansäure* . . . . . . $k_t = 0,4352 + 0,001\,418\,t$

Die *Ameisensäure* macht eine Ausnahme; für sie gilt $k_t =$ $0,4966 + 0,000\,709\,t$. Der Aenderungscoefficient ist gerade hal so grofs, wie bei den anderen Säuren. — Die *Alkohole* h Schiff nicht von zuverlässiger Reinheit (namentlich in Bezu auf Wasser) erhalten. — Durch Benutzung der von Elsässer bestimmten specifischen Volume und der von Pawlewski[2]) g

---

[1]) JB. f. 1883, 71. — [2]) JB. f. 1882, 109.

messenen absoluten Siedetemperaturen gelangt Schiff zu dem Satze: Gleiche Volume der *Fettsäureester* haben bei gleichen Bruchtheilen ihrer absoluten kritischen Temperaturen gleiche *Wärmecapacität*. Schliefslich erörtert Derselbe an seinem Beobachtungsmateriale die Gültigkeit einiger von P. de Heen [1]) aufgestellter Sätze mit negativem Resultat. Dieser [2]) findet dagegen Seine Sätze in bester Uebereinstimmung mit Schiff's Messungen, für die Er dabei viel gröfsere Beobachtungsfehler voraussetzt, als Dieser zugestanden hat.

Von W. Spring [3]) ist eine ausgedehnte Arbeit *über die Wärme der Legirungen von Blei und Zinn* erschienen. Die beiden Metalle wurden in den Atomverhältnissen 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 gemischt und derart untersucht, dafs je 100 g in einem Tiegel von feinem Porcellan auf 400° erhitzt wurden, worauf Er die Abkühlungszeit von 10 zu 10 Graden bestimmte; die untere Temperaturgrenze war 100°. Wiederholte Versuchsreihen gaben auf 1200 bis 1500 Secunden nur wenige Secunden Abweichung. Die *specifischen Wärmen* der Metalle wurden vorher besonders bestimmt und ergaben sich wie folgt:

Blei	17° bis 108° 0,03050	13° bis 197° 0,03195	16° bis 292° 0,03437
Zinn	21° bis 109° 0,05506	16° bis 197° 0,05876	24° bis 169° 0,05716

Die *Schmelzwärme* des Bleies wurde zu 5,320, die specifische Wärme des flüssigen Metalls zu 0,04096 gefunden; für Zinn sind die entsprechenden Werthe 14,651 und 0,0637. Beim Abkühlen der geschmolzenen Legirungen sind die durch Strahlung austretenden Wärmemengen anfangs den Temperaturüberschüssen proportional. Bei Pb_6Sn und Pb_5Sn zeigt sich eine erste Unregelmäfsigkeit bei 297,5°, wo die Temperatur einige Zeit stehen bleibt. Dies findet in so ausgesprochener Weise bei keiner der anderen Legirungen statt. Die Legirungen zwischen PbSn und Pb_5Sn einerseits, $PbSn_4$ andererseits erstarren alle ziemlich gleichförmig zwischen 175° und 179° ($PbSn_4$ bei 183°), wo die Temperatur

[1]) JB. f. 1884, 167. — [2]) Belg. Acad. Bull. **12**, 416. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 355; Bull. soc. chim. [2] **46**, 255.

wieder stationär bleibt. $PbSn_5$ und $PbSn_6$ lassen keine stationäre Temperatur erkennen. — Aus der Berechnung der von den Legirungen abgegebenen Wärmen geht hervor, dafs diese viel gröfser sind, als die in den einzelnen Bestandtheilen enthaltenen. Die beiden Metalle müssen sich also unter *Abkühlung* mischen. Spring nimmt an, dafs hierbei gröfsere Molekelgruppen in kleinere zerfallen, wozu Arbeit verbraucht werde.

W. Peddie[1]) unterzieht die Aenderung des *Schmelzpunktes* durch Druck einer theoretischen Betrachtung, aus welcher Er folgert, dafs es auch für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine *kritische Temperatur* gebe, dergestalt, dafs nur oberhalb derselben der feste Körper unter jedem möglichen Druck verflüssigt werden kann, wenn er dabei (wie Eis) sein Volum beim Flüssigwerden verringert. Für Körper, welche wie *Paraffin* sich beim Schmelzen ausdehnen, soll es ebenso eine kritische Temperatur geben, unterhalb deren es allein möglich ist, ihn durch Druck aus dem flüssigen Zustande in den festen überzuführen.

B. J. Gossens[2]) hat den *Schmelzpunkt des Eises* bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre untersucht. Von J. Thomsen[3]) war der Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt zu 0,0075 berechnet, von W. Thomson[4]) zu 0,0076 bis 0,0072 experimentell bestimmt worden, indem stärkere Drucke angewandt wurden. Für den Druck Null hat Zeuner den Schmelzpunkt auf etwa 1° berechnet. Gossens berechnete Seinerseits, dafs derselbe noch etwas niedriger als 0,00075 sein müsse. Um die Frage experimentell zu entscheiden, benutzte Er eine kleine Kette von zwei Thermoelementen, deren unpaarige Löthstellen innerhalb eines kleinen Gefäfses sich befanden, welches Eis enthielt, und in welchem der Druck durch Auspumpen der Luft bis auf etwa 5 mm aufgehoben werden konnte. Es wurde ein Ausschlag an dem mit der Thermokette verbundenen Galvanometer beobachtet, welcher einer Temperaturdifferenz von 0,0066° entsprach; die Zahl ist um 0,001° kleiner als die von Thomson gefundene,

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 344. — [2]) Arch. Néerland. 20, 449. — [3]) JB. f. 1850, 47. — [4]) Daselbst.

stimmt also in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messung genügend mit der Theorie.

G. W. A. **Kahlbaum**[1]) theilt, um *weitere*[2]) *Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt* beizubringen, einige Versuche mit besonders construirten Apparaten mit, welche darthun, dafs weder Seine Druck-, noch Seine Temperaturmessungen mit erheblichen Fehlern behaftet seien. Er hält demgemäfs Seine[3]) Behauptung aufrecht, dafs die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter einem bestimmten Druck kocht (der Kochpunkt), verschieden sei von der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit Dampf von dem fraglichen Drucke aussendet (Siedepunkt).

Derselbe[4]) stellt zur Widerlegung erfahrener Angriffe[5]) die *Kochpunkte der fetten Säuren* zusammen, wie sie von Ihm, Landolt, **Richardson**, **Ramsay** und **Young** beobachtet worden sind, und weist auf die Uebereinstimmung Seiner Messungen mit denen der drei letzten Autoren hin.

Die Abhandlungen von J. A. **Groshans**[6]) über den Zusammenhang zwischen absolutem *Siedepunkt*, den *„Densitätszahlen"* und dem *Molekularvolum* sind nunmehr ziemlich gekürzt auch an einem anderen Orte[7]) erschienen.

F. M. **Raoult**[8]) untersucht den *Einflufs der Concentration auf den Erstarrungspunkt der Lösungen*. Das Gesetz von **Blagden** (1788), nach welchem der Erstarrungspunkt proportional der Concentration sinkt, erleidet häufige Ausnahmen. **Rüdorff**[9]) hat eine Formel gegeben, um im Falle wasserhaltiger Salze aus diesen Abweichungen die Zahl der mit dem Salze verbundenen Wasseratome zu berechnen; indessen giebt die Rechnung unsichere Resultate, da z. B. **Rüdorff** für Chlorcalcium die Formel $CaCl_2 . 6 H_2O$, de **Coppet**[10]) dagegen $CaCl_2 . 15 H_2O$ berechnet hat. **Raoult** sieht daher von jeder Rücksicht auf den hypothetischen Wassergehalt ab, und bestimmt die Beziehung zwischen dem sogen. Erniedrigungscoefficienten c/p, worin c der Erstarrungspunkt

---

[1]) Ber. 1886, 943. — [2]) Siehe JB. f. 1884, 186 ff. — [3]) JB. f. 1884, 192. — [4]) Ber. 1886, 2963. — [5]) JB. f. 1884, 193; f. 1885, 149 ff. — [6]) JB. f. 1882, 34; 1884, 46 ff., 67; auch f. 1885, 51, 148. — [7]) Ber. 1886, 490, 974. — [8]) Ann. chim. phys. [6] 8, 289; vergl. JB. f. 1885, 98. — [9]) JB. f. 1871, 34. — [10]) Daselbst 30.

und p der Gehalt auf 100 Theile Wasser ist, und der Erstarrungstemperatur. Ist das Gesetz von Blagden richtig, so mufs eine Curve, deren Abscissen die c und deren Ordinaten die c/p sind, eine der Abscissenaxe parallele Gerade sein. Im Allgemeinen zeigen sich die entsprechenden Curven gekrümmt in der Nähe von 0° und ziemlich geradlinig bei niederen Temperaturen. — Wenn der geradlinige Theil parallel der Abscissenaxe verläuft, so kann man schliefsen, dafs der Stoff, da er dem Gesetze von Blagden folgt, sich in der Lösung in wasserfreiem Zustande befindet, und dafs die Gröfse seiner Molekeln durch die Verdünnung keine Aenderung erfährt. — Ist der geradlinige Theil ansteigend, d. h. nimmt die Erstarrungstemperatur schneller ab als der Gehalt zunimmt, so ist der Stoff mit Wasser verbunden; die Menge desselben kann nach der Formel von Rüdorff gefunden werden. — Ist der geradlinige Theil absteigend, so läfst das (wie schon wiederholt ausgesprochen worden ist; *W. O.*) darauf schliefsen, dafs in der Lösung der Stoff eine mit zunehmender Verdünnung fortschreitende Zerlegung in einfacher Molekeln erfahre. Nimmt man an, dafs der Zerfall proportional der Erstarrungstemperatur sich ändere, so ergiebt sich für die Curve eine Gleichung ersten Grades, und die nach 0° verlängerte Gerade schneidet die Ordinatenaxe in einem Punkte, welche den Erniedrigungscoefficienten des völlig zerfallenen Stoffes angiebt. An den geradlinigen Theil der Curven schliefst sich in der Nähe von 0° ein krummliniger, welcher aufsteigend verläuft. Nach den eben entwickelten Vorstellungen kann er durch einen beginnenden chemischen oder physikalischen Zerfall der Stoffe erklärt werden. — Gemenge geben, wie schon Blagden fand, die Summe der Einzelerniedrigungen. Findet dies nicht statt, so läfst die Abweichung jedesmal auf eine Wechselwirkung zwischen den Stoffen schliefsen. Die Bestimmung der *molekularen* Erniedrigung, des Products des Erniedrigungscoefficienten mit dem Molekulargewicht, macht im ersten Falle keine Schwierigkeit, wo die Curve parallel der Abscissenaxe verläuft. In den beiden anderen Fällen erhält man den gesuchten Werth, wenn man den geradlinigen Theil der Curve

bis zur Ordinatenaxe verlängert, in der Ordinate für 0°. Auf diese Weise erhält man vier Gruppen, innerhalb welcher die molekularen Erniedrigungen übereinstimmende Werthe haben; dieselben sind: Organische Stoffe 19,2; Salze einwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 34,6; Salze einwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren 39,8; Salze zweiwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 45,2.

Früher hatte Raoult statt dieser Zahlen die folgenden gegeben [1]: 18,5, 33,4, 40,0 und 45,0.

F. M. Raoult hat früher [2] ein Gesetz aufgestellt, dafs eine Molekel eines Stoffes, gelöst in 100 Mol. eines anderen Stoffes, den *Erstarrungspunkt* desselben um etwa 0,62° herabdrückt. Er hat nun die Gültigkeit des Erstarrungsgesetzes auf *Thymol* und *Naphtalin* ausgedehnt [3]. Ersteres erstarrt bei 48,55°, letzteres bei 80,10°. Die molekulare Erniedrigung, welche organische Stoffe aller Art, sowie Metalloidchloride in Thymol hervorbrachten, war annähernd gleich und betrug im Mittel 92 (d. h. eine Molekel der Stoffe würde bei Voraussetzung der Proportionalität zwischen Menge und Erniedrigung des Erstarrungspunktes in 100 Thln. Thymol gelöst eine Erniedrigung von 92° veranlassen). Mit Naphtalin wurde eine molekulare Erniedrigung von 82° hervorgebracht. *Alkohole* und *Säuren* zeigten indessen nur einen halb so grofsen Werth, welchen Er für anormal hält. Dividirt man die Zahlen durch die resp. Molekulargewichte 150, resp. 128, so ergeben sich die Werthe 0,61° und 0,64°, so dafs hierdurch das allgemeine Gesetz bestätigt wird.

Ueber einige *thermodynamische Beziehungen* haben W. Ramsay und S. Young [4] eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht. In einer früheren Abhandlung [5] haben Sie bemerkt, dafs für einige nahe verwandte Stoffe die absoluten Temperaturen, bei welchen sie gleichen *Dampfdruck* besitzen, in nahezu constantem Verhältnifs stehen. Spätere Forschungen haben ergeben, dafs dies nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes ist,

---

[1] Vgl. JB. f. 1885, 98. — [2] JB. f. 1882, 71. — [3] Compt. rend. **102**, 1307. — [4] Phil. Mag. [5] **21**, 33. — [5] JB. f. 1885, 147.

welches durch die Formel $R' = R + c(t' - t)$ dargestellt wi
Hierin ist R und R' das Verhältniſs der absoluten Temperatu
gleichen Dampfdruckes bei verschiedenen Drucken, t und t' si
die zugehörigen Temperaturen für einen der beiden Stoffe u
c ist eine Constante, welche kleine positive oder negative Wer
hat, aber auch gleich Null werden kann. Der letzte Fall e
spricht der früheren Beziehung. Beim Vergleich von Was
mit Schwefelkohlenstoff wurde für c der Werth 0,0006568 erhalt
indem das Verhältniſs der absoluten Temperaturen gleic
Drucks von 0,8161 bis 0,8987 zwischen Drucken von 5
500 cm Quecksilber wuchs. Die Temperaturen t und t' bezie
sich auf Wasser. Berechnet man nach der Formel die Tem
raturen zurück, bei welchen Schwefelkohlenstoff gleichen Dr
wie Wasser hat, so ergiebt sich als gröſste Abweichung (
500 cm) 0,4°. Nachstehend sind die Constanten c für and
Stoffe verzeichnet:

Wasser und *Aethylalkohol*	$c =$ 0,0000962
Aethylalkohol und *Methylalkohol*	$c =$ 0,0001603
Schwefelkohlenstoff und *Aethyläther*	$c =$ 0,0001621
Schwefelkohlenstoff und *Aethylenbromid* . .	$c =$ 0,0001185
Schwefelkohlenstoff und *Chloräthyl*	$c =$ 0,0001050
Monochlorbenzol und Wasser	$c =$ 0,000598
Monobrombenzol und Wasser	$c =$ 0,000609
Anilin und Wasser	$c =$ 0,000345
Salicylsäure-Methyläther und Wasser . . .	$c =$ 0,000459
Monobromnaphtalin und Wasser	$c =$ 0,000612
Schwefelkohlenstoff und *Schwefel*	$c = -$ 0,0006845
Schwefelkohlenstoff und *Aethylen*	$c =$ 0,000274
Wasser und *Sauerstoff* [1])	$c = -$ 0,0003932
Alkohol und Sauerstoff	$c = -$ 0,00040075
Schwefel und Sauerstoff	$c = -$ 0,0001652
Essigsäure und Wasser	$c =$ 0,0003186
Feste Essigsäure und Wasser	$c = -$ 0,000852

Die Beziehungen gelten nicht nur für Stoffe, welche unzers
verdampfen, sondern ebenso für dissociirende. So ist gefun
worden:

1) Nach Versuchen von Olszewski.

Stickstoffsuperoxyd und Wasser	$c = 0$
Chloralalkoholat und Wasser	$c = -0{,}0005119$
Chloralmethylalkoholat und Wasser	$c = -0{,}0005392$
Chlorammonium und Wasser	$c = -0{,}0006667$
Carbaminsaures Ammonium und Wasser . .	$c = -0{,}000696$

Diese Thatsache ist sehr bemerkenswerth. Quecksilber schloſs sich mit den von Regnault bestimmten Werthen nicht der Formel an; wohl aber gaben eigene Bestimmungen von Ramsay und Young eine gute Uebereinstimmung mit der Formel, so daſs Regnault's Zahlen in Zweifel gezogen werden.

In einer dritten Mittheilung[1]) geben Dieselben eine ähnliche Formel für die Gröſse $dp/dt.t$, das Product der Druckzunahme für einen Grad mit der absoluten Temperatur t. Bestimmt man für zwei *Flüssigkeiten* das Verhältniſs dieser Producte bei einem gegebenen Druck und nennt es R, so steht dieser Werth zu einem für einen anderen Druck berechneten analogen Werth R' in der Beziehung $R' = R + c(t' - t)$, welche der Form nach mit der früheren übereinstimmt. Nimmt man die absoluten Temperaturen als Ordinaten und die Werthe der Verhältnisse von $dp/dt.t$ zweier Flüssigkeiten zu Abscissen, so erhält man Punkte, die ersichtlich in einer Geraden liegen. Die mitgetheilten Tabellen, welche sich auf sieben Flüssigkeitspaare beziehen, zeigen eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, die meist um weniger als ein Procent von einander verschieden sind.

Zu den vorstehenden Untersuchungen haben W. E. Ayrton und J. Perry[2]) Bemerkungen veröffentlicht, des Inhaltes, daſs erstens die verschiedenen, von Ramsay und Young aufgestellten Gesetze nicht von einander unabhängig, sondern verschiedene Ausdrücke derselben Beziehung seien, und daſs zweitens diese Beziehung mit der Erfahrung im Widerspruche stehe. Insbesondere gebe die als unrichtig erkannte Regel von Dalton, daſs gleichen Druckunterschieden gleiche Temperaturunterschiede entsprechen, viel genauere Resultate, als die Formeln der Genannten.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 135. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 255.

Auf diese Bemerkungen von Ayrton und Perry antworten W. Ramsay und S. Young[1]) in einer vierten Abhandlung, dafs dieselben sich auf die in ihrer ersten Mittheilung[2]) veröffentlichte Formel beziehen, welche nur für nahe verwandte Stoffe Geltung habe. Ihre später gegebenen allgemein gültigen Formeln (S. 198) würden dagegen von dieser Kritik nicht betroffen.

Ferner zeigen Sie, dafs eine von Unwin[3]) vorgeschlagene Formel $\frac{t^{n+1}}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = Const.$ sich mit der Erfahrung ziemlich gut in Uebereinstimmung bringen läfst und bestimmen Sie n für 15 Stoffe. Dieselben sind von Stoff zu Stoff nicht sehr verschieden und bewegen sich zwischen 1,15 und 1,52.

Eine fünfte Abhandlung von W. Ramsay und S. Young über denselben Gegenstand[4]) bezieht sich auf die Messungen der *Dampfdrucke* von *Fettsäureestern*, welche Schumann[5]) ausgeführt hat. Für diese nahe verwandten Stoffe finden Sie Ihr erstes Gesetz bestätigt, dafs die *absoluten Temperaturen* gleicher Dampfdrucke in constantem Verhältnifs stehen. Indem Sie für 27 verschiedene Ester diese Verhältnisse gegen *Aethylacetat*, welches Sie als Normalsubstanz annehmen, für die Drucke von 130, 76 und 20 cm berechnen, aus diesen Zahlen das Mittel nehmen, und daraus wieder die zugehörigen Temperaturen zurückberechnen, erhalten Sie einmal eine Abweichung von 0,7°, einige Male 0,5°, und sonst lediglich kleinere Unterschiede. Dieselben zeigen schliefslich, dafs auf Grund dieser Beziehung die Bestimmung des *Siedepunkts* bei gewöhnlichem Druck eines derartigen Esters genügt, um die zu jedem anderen zwischen 20 und 130 cm belegenen Drucke gehörige Siedetemperatur zu berechnen, wobei entweder der Dampfdruck des Wassers oder der eines der Ester bei allen Temperaturen als gegeben angenommen wird.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker[6]) wenden sich in einer Bemerkung über die *Beziehung zwischen dem kritischen Punkt und der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten* gegen die Art der

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 32. — [2]) JB. f. 1885, 147. — [3]) Phil. Mag. [5] 21, 299. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 37. — [5]) JB. f. 1881, 61. — [6]) Phil. Mag. [5] 21, 431.

Benutzung derselben durch Bartoli und Stracciati[1]). Sie haben Ihre Formel auf Grundlage des von Mendelejeff[2]) gegebenen Ausdehnungsgesetzes $v_t = 1/(1 - kt)$ entwickelt, welches im Allgemeinen die Wärmeausdehnung gut darstellt, in der Nähe des Siedepunktes aber Abweichungen zeigt, indem k einen gröfseren Werth annimmt. Da nun $1/(1 - kt) = 1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \ldots$, so beanspruchen Bartoli und Stracciati, dafs die Constanten der Interpolationsformeln $v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots$, deren sich Kopp und andere Autoren bedient haben, die Beziehung $b = a_2$, $c = a_3$ erfüllen, was nicht stattfindet. Dem gegenüber betonen Thorpe und Rücker, dafs man innerhalb der Versuchsfehler die Volume durch Formeln dieser Art ausdrücken könne, deren Constanten ganz verschiedene Werthe haben, die Beziehung braucht also in der zufällig benutzten Formel nicht erfüllt zu sein. Das Gesetz von Mendelejeff sei eine Annäherung, wie das von Boyle, und bedürfe in der Nähe des Siedepunktes und darüber hinaus einer Correction. Wenn daher Bartoli und Stracciati aus der Formel der Autoren $T_c = \frac{TV_t - 273}{a(V_t - 1)}$, worin T_c die kritische Temperatur, V_t das Volum bei t^0 und a eine Constante ist, die nahezu den Werth zwei hat in Bezug auf Wasser bei 200° und andere weit über ihren Siedepunkt erhitzte Flüssigkeiten falsche Resultate erhalten, so liegt das daran, dafs sie die Formel unter Bedingungen anwenden, unter welchen Thorpe und Rücker sie als nicht gültig selbst bezeichnet haben.

C. Vincent und J. Chappuis[3]) haben die *kritischen Temperaturen und Drucke* einiger *Dämpfe* bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die kritischen Temperaturen, die Siedetemperaturen bei gewöhnlichem Druck und den Unterschied beider

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorwasserstoff, HCl	51,5°	— 35°	86,5
Chlormethyl, CH_3Cl	141,5°	— 23,7°	165,2
Chloräthyl, C_2H_5Cl	182,5°	+ 12,5°	170

[1]) JB. f. 1885, 157; auch Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — [2]) JB. f. 1884, 96 f. — [3]) Compt. rend. 103, 379; Ann. Phys. Beibl. 10, 478.

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorpropyl, C_3H_7Cl	221°	+ 46,5°	174,5
Ammoniak, NH_3	131°	— 38°5	168,5
Methylamin, NH_2CH_3	155°	— 2°	157
Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$	163°	+ 8°	155
Trimethylamin, $N(CH_3)_3$	160,5°	+ 9,3°	151,2
Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$	177°	+ 18,5°	158,2
Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$	216°	+ 57°	159
Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$	259°	+ 89°	170
Propylamin, $NH_2(C_3H_7)$	218°	+ 49°	169
Dipropylamin, $NH(C_3H_7)_2$	277°	+ 97,4°	179,6

Der Unterschied ist nicht constant, ebensowenig haben isomere Verbindungen dieselbe kritische Temperatur.

Kritische Drucke.

	P	T	$\frac{273 + T}{P}$
Chlorwasserstoff	93	51,5	3,4
Chlormethyl	76	141,5	5,7
Chloräthyl	54	182,5	8,4
Chlorpropyl	49	221	10
Ammoniak	113	131	3,6
Methylamin	72	155	5,9
Dimethylamin	56	163	7,9
Trimethylamin	41	160,5	10,5
Aethylamin	66	177	6,8
Diäthylamin	40	216	12,2
Triäthylamin	30	259	17,4
Propylamin	50	218	9,8
Dipropylamin	31	277	17,7

Das Verhältnifs der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck nimmt regelmäfsig mit der Zusammengesetztheit der Molekel zu. Die kritischen Drucke isomerer Verbindungen sind nicht gleich.

W. Ramsay und S. Young[1]) beantworten die Frage: Ergeben die statistische und die dynamische Methode der *Dampfspannkraftsmessung* verschiedene Resultate? in verneinendem Sinne, im Gegensatze zu G. A. F. Kahlbaum[2]), welcher eine Verschiedenheit behauptet. Sie theilen zu diesem Zweck Messungen an sehr vollkommen gereinigter *Essigsäure* mit, welche zwischen

[1]) Ber. 1886, 69. — [2]) JB. f. 1884, 186 ff., f. 1885, 149 u. dieser JB., S. 195.

icken von 8,5 bis 188 mm keine Verschiedenheiten der nach len Methoden bestimmten Dampfdruckwerthe erkennen lassen. sind der Meinung, dafs die Resultate von Kahlbaum sich n Theil durch Ueberhitzung des Dampfes erklären lassen.

J. W. Mallet[1]) berichtet über *explosives Eis*, welches durch frieren von mit Kohlendioxyd gesättigtem destillirtem Wasser standen war, und welches, in einen warmen Raum gebracht, ter starkem Geräusch hasel- bis wallnufsgrofse Stücke ab-leuderte. Das Verhalten erinnert ganz an das des Quarzes von anchville, Connecticut, dessen explosive Eigenschaften gleich-ls durch stark verdichtete, theilweise flüssige Kohlensäure ver-acht sind. Das Eis war ziemlich klar, doch liefsen sich darin iomogenitäten erkennen, die von äufserst kleinen Kohlensäure-pfchen oder -bläschen herrührten.

W. Ramsay und S. Young[2]) haben *die thermischen Eigen-aften des Aethyläthers* studirt, und zwar die Flüssigkeitsaus-nung, den Dampfdruck, die Zusammendrückbarkeit im flüssigen d gasförmigen Zustande bestimmt, woraus sich die Dichten gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärmen durch chnung finden liefsen. In dieser vorläufigen Notiz wird auf e spätere ausführliche Abhandlung verwiesen; inzwischen wird getheilt, dafs der Aetherdampf bis 0° hinunter eine abnorme, h. zu grofse *Dichte* hat, die sich aber der normalen nähert. scheinbare kritische Temperatur des Aethers ist 194,0°, der tische Druck beträgt 27060 mm Quecksilber oder 35,61 atm., d 1 g Aether nimmt bei 180° den Raum von 3,60 bis 4 ccm ein.

G. P. Grimaldi[3]) hat eine Prüfung der Formel von van r Waals[4]) für *Thiophen* vorgenommen. Die Constanten der glichen Formel, welche bekanntlich die Gestalt $(p + a/v^2)$ $- b) = RT$ hat, sind von R. Schiff[5]) zu $a = 0,0365$ und $= 0,00496$ bestimmt worden. Grimaldi berechnet aus der n Schiff bestimmten Wärmeausdehnung mit Hülfe der ent-rechenden Werthe für v die Constante R und findet sie mit

[1]) Chem. News 53, 304. — [2]) Proc. Roy. Soc. 40, 381. — [3]) Gazz. im. ital. 16, 63. — [4]) JB. f. 1880, 61 f. — [5]) JB. f. 1885, 1180.

steigender Temperatur (zwischen 0° und 80° C.) von 0,00377 b 0,00318 abnehmend. Ebenso nehmen die Werthe des inner Druckes a/v^2 mit steigender Temperatur ab. Daraus zieht I den (übrigens schon von van der Waals selbst betonte Schlufs, dafs auf Flüssigkeiten die fragliche Gleichung sich nic streng anwenden läfst, und constatirt, dafs in Uebereinstimmun mit einer Annahme von Clausius der innere Druck mit steigende Temperatur abnimmt. Einer Ungenauigkeit in der Bestimmun der Constanten a und b glaubt Er die Abweichung nicht zu schreiben zu dürfen.

R. Schiff[1]) hat *Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoff verbindungen* mittelst einer einfachen und zweckentsprechende Vorrichtung gemessen, deren ohne Zeichnung nicht gut deutlic zu machende Anordnung in der Abhandlung nachgesehen werde mufs. Seine Ergebnisse fafst Er in der nachfolgenden Tabell zusammen.

	t	B	r		$\frac{Mr}{T}$
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$	53,5	753,3	92,2	92,1	20,8
Methylacetat, „	57,3	757,4	94,0	93,9	21,0
Aethylacetat, $C_4H_8O_2$	77,0	759,8	83,0	83,1	20,8
Methylpropionat, „	80,0	760,3	84,2	84,1	20,9
Propylformiat, „	81,2	759,8	85,2	85,3	21,1
Methylisobutyrat, $C_5H_{10}O$ . . .	92,5	756,5	75,5		21,0
Isobutylformiat, „	98,0	758,9	77,0		21,1
Aethylpropionat, „ . . .	98,7	761,8	77,1	77,2	21,0
Propylacetat, „	102,3	759,9	77,3	77,3	20,9
Methylbutyrat, „	102,3	759,8	77,3	77,2	20,9
Aethylisobutyrat, $C_2H_{12}O_2$ . . .	110,0	757,9	69,2	69,2	20,9
Methylvalerat, „ . .	116,3	758,3	69,9	70,0	20,9
Isobutylacetat, „ . . .	116,8	761,3	69,9		20,8
Aethylbutyrat, „ . . .	119,0	750,5	71,5		20,9
Propylpropionat, „ . . .	122,6	758,6	71,6	71,4	20,9
Isoamylformiat, „ . . .	124,0	759,3	71,7	71,6	20,8
Propylisobutyrat, $C_7H_{14}O_2$ . . .	134,0	759,1	63,9	63,9	20,4
Aethylvalerat, „ . . .	134,0	757,9	64,6	64,7	20,6
Isobutylpropionat, „ . . .	136,8	760,3	66,0		20,9
Isoamylacetat, „ . . .	142,0	756,5	66,3	66,4	20,7
Propylbutyrat, „ . . .	143,6	761,4	66,2		20,6

[1]) Ann. Chem. 234, 338.

	t	B	r	$\frac{Mr}{T}$
obutyrat, $C_8H_{16}O_2$ . . .	148,6	760,3	60,0 59,9	20,4
erat, " . . .	155,5	758,2	61,1 61,3	20,5
utyrat, " . . .	156,7	756,4	61,9	20,7
opionat, " . . .	160,5	754,5	63,0 63,1	20,9
obutyrat, $C_9H_{18}O_2$ . . .	168,0	757,7	57,6 57,7	20,6
alerat, " . . .	169,0	760,4	58,0 57,7	20,6
utyrat, " . . .	178,0	761,0	59,3 59,5	20,7
alerat, $C_{10}H_{20}O_2$	187,5	763,3	56,1 56,3	20,9
$_6H_6$	80,35	765,1	93,4 93,5	20,6
$_7H_8$	110,8	765,4	83,4 83,7	20,0
zol, C_8H_{10}	134,7	756,8	76,5 76,3	20,0
"	139,9	766,2	78,3 78,2	20,0
zol, C_9H_{12}	157,2	754,0	71,7 71,8	20,0
"	162,7	757,3	71,8 71,7	19,8
mol, "	168,0	763,8	72,8 72,8	19,8
"	175,0	751,6	66,2 66,4	19,8

er t stehen die Siedetemperaturen bei dem Barometer-
B; r sind die Verdampfungswärmen. Die letzte Spalte ht einer von Trouton[1]) aufgestellten Beziehung, nach die molekulare *Verdampfungswärme* Mr proportional der n Temperatur des *Siedepunktes* ist; dieselbe bestätigt grofser Annäherung. Aus der bekannten Gleichung $T(u - u')\,dp/dT$, worin $A = 1/425$, u das Volum des , u' das der Flüssigkeit ist, folgt, wenn u' vernachlässigt $= \frac{1}{273} \cdot \frac{p_0 T}{p \,.\, D_0 M}$ gesetzt wird (D_0 = spec. Gewicht des toffs bei p_0 und 0°, T = absolute Temperatur, M = argewicht):

$$\frac{Mr}{T} = \frac{A}{273\,D_0}\,T\frac{dp}{dT},$$

das erste Glied constant ist, ist es auch das zweite.
e Aufstellung von de Heen[2]), nach welcher die mole- Verdampfungswärme umgekehrt proportional dem Aus- scoefficienten der Flüssigkeit bei 0° sein soll, erweist sich gut mit der Erfahrung übereinstimmend. Daraus folgt

---

JB. f. 1884, 200. — [2]) JB. f. 1884, 167.

weiter, dass der erwähnte Ausdehnungscoefficient auch der absoluten Siedetemperatur (bei gewöhnlichem Druck) umgekehrt proportional ist. Dies gilt aber nur innerhalb noch verwandter Stoffe derselben Gruppe, und läfst sich nicht verallgemeinern.

F. Meifsner[1]) hat die beim Benetzen *pulverförmiger Körper* auftretende *Wärmetönung* zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Es ergab sich regelmäfsig eine Erwärmung als Folge der Benetzung, unabhängig von der Natur und Temperatur des Pulvers und der Flüssigkeit; der Betrag derselben war aber ziemlich ungleichförmig, selbst bei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen. Es wurde benetzt: *Kieselsäure* mit Wasser, Benzol, Amyl- und Aethylalkohol; *Stärke*, *Schmirgel* und *Magnesia* mit Wasser; *Magnesia* mit Benzol. Von diesen Stoffen gab Kieselsäure bei weitem die stärkste Wärmeentwickelung; die anderen Pulver viel weniger. Mit Glaspulver konnte keine Erwärmung beobachtet werden. — Bei der Anwendung von Wasser machte es keinen Unterschied, ob die Benetzung unterhalb oder oberhalb des Dichtemaximums (+ 4°) ausgeführt wurde. Eine Wiederholung der Versuche mit dem Eiscalorimeter führte gleichfalls zu keinen allgemeinen Beziehungen. Durch die gröfsere Empfindlichkeit der Methode könnten Erwärmungen auch beim Glaspulver nachgewiesen werden. Bei der Zusammenfassung der Resultate erörtert Meifsner die verschiedenen Möglichkeiten der Erklärung, schliefst sowohl die durch Reibung, als durch Verdichtung, als durch chemische Vorgänge aus und stellt eine solche durch Quellung als zweifelhaft hin. Als letzte Möglichkeit erscheint Ihm ein physikalisch-chemischer Procefs, durch welchen potentielle *Molekularenergie* in *Wärme* übergeht, und der sich auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Körper beschränkt.

Ueber die *Absorption des Chlors durch Kohle* und über dessen Verbindung mit Wasserstoff haben Berthelot und Guntz[2]) einige thermochemische Versuche angestellt. Veranlassung dazu bot eine Mittheilung von Melsens, nach welcher eine mit Chlor gesättigte Holzkohle in einem Wassersoffstrome Chlor-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 114. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 138.

sserstoff unter starker Wärmeabsorption bildet. Es wurde zu-st Bäckerkohle im Chlorstrome ausgeglüht und dann im Calori-eter mit Chlor behandelt. Die Condensationswärme betrug 780 cal. für ein Atom Chlor, etwa doppelt so viel, als die Ver-ampfungswärme des Broms und Jods. Da die Bildungswärme es Chlorwasserstoffs 22 000 cal. beträgt, erklärt die Condensation icht die von Melsen's beobachtete Wärmeabsorption. Letztere at ihren Grund darin, daſs durch den Wasserstoffstrom eine roſse Menge Chlor aus der Kohle verdrängt wird, wodurch die Condensationswärme desselben wieder gebunden wird. Auf 1 Mol. Cl nthielt das austretende Gas etwa 7 At. Cl, woraus sich eine *Wärmeabsorption* von etwa = 32 400 cal. berechnet.

A. Schrauf[1]) hat die *thermischen Constanten des Schwefels*, d. h. den Einfluſs der Temperatur auf die Axen- und Winkel-verhältnisse der rhombischen Schwefelkrystalle, einem sehr ein-gehenden Studium unterworfen. Ein Auszug der 56 Seiten langen Abhandlung ist nicht ausführbar; der Inhalt derselben wird aus dem folgenden Satze klar werden: „Das wichtigste Ergebniſs.... esteht in der Erkennung des Satzes, daſs bei Grundstoffen ein multiples Verhältniſs zwischen den Zahlen der Parameter und eren Increment, dem Ausdehnungscoefficienten, besteht.“

Von A. Joly[2]) ist eine *thermochemische Untersuchung der Unterphosphorsäure* ausgeführt worden. Der Autor betrachtet dieselbe als zweibasische Säure und die Zahlen beziehen sich daher auf die Molekulargröſse H_2PO_3. Die *Lösungswärme* der krystallisirten Säure, $H_2PO_3 . H_2O$, ist — 1100 cal., die der über-schmolzenen 3300, so daſs die *Schmelzwärme* — 4400 cal. beträgt. Die normale Säure H_2PO_3 löst sich mit 3850 cal., für die Bildung des *Hydrats* aus fester Säure und festem Wasser folgt daher 500 cal. Bei der Neutralisation mit Natron wurde erhalten:

1/2 Aeq. Natron	7 570 cal.,	für je 1/2 Aeq.	7570
1 „ „	15 050 „	„ „	7480
1 1/2 „ „	21 360 „	„ „	6310
2 „ „	27 110 „	„ „	5750
3 „ „	27 650 „	„ „	—

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 321. — [2]) Compt. rend. 102, 259.

Mit 2 Aeq. Natron hört die Wirkung fast vollständig auf. Die etwas grofsen Werthe der *Neutralisationswärme* schliefsen sich den bei den anderen Säuren des Phosphors und Arsens beobachteten an.

Berthelot[1]) hat thermochemische Untersuchungen über die *Phosphate* im Anschlufs an frühere[2]) Untersuchungen ausgeführt. *Trinatriumphosphat* gab mit *Chlorammonium* folgende *Wärmetönungen*:

$Na_3PO_4 + 3\,NH_4Cl$ . . . . — 5960 cal.
$Na_3PO_4 + 2\,NH_4Cl$ . . . . — 5630 „
$Na_3PO_4 + 1\,NH_4Cl$ . . . . — 4840 „
$Na_3PO_4 + \frac{1}{2}NH_4Cl$ . . . . — 2620 „

Die Wirkung rührt daher, dafs sich Chlornatrium und Ammoniumphosphat bildet; das letztere wird stark durch das Lösungswasser zerlegt. Trinatriumphosphat und *Magnesiumsulfat* geben zuerst einen amorphen Niederschlag, der nach fünf bis sechs Minuten krystallinisch wird; die Wärmetönungen sind:

$Na_3PO_4 + 1\frac{1}{2}MgSO_4$ . . . . — 4860 cal.
Später + 12980 „
Summe + 8120 cal.

Mit *Chlormagnesium* wird — 4440 und + 12180 cal., Summe 7740 cal., beobachtet. Somit ist die Neutralisationswärme von *Magnesiumhydroxyd* mit gelöster Phosphorsäure (zu $Mg_3P_2O_8$) gleich 57800 cal. für das amorphe, 83000 cal. für das krystallinische Salz.

Mit gewöhnlichem Natriumphosphat wurde gefunden:

$Na_2HPO_4 + MgSO_4$ . . . . — 790 cal.
Später + 1800 „
Summe + 1010 cal.

Die Neutralisationswärme von *Magnesiumphosphat*[3]) ist daher 25300 cal. und 27100 cal., je nach dem Zustande des Salzes. Mit Trinatriumphosphat und *Chlorbaryum* wurde bei der Bildung des amorphen Salzes keine Wärmetönung beobachtet; die Krystallisation entwickelt 32320 cal. (für $Ba_3P_2O_8$); die Neutralisationswärme wird

[1]) Compt. rend. 103, 911. — [2]) JB. f. 1875, 69. — [3]) $MgHPO_4$.

00 und 100 800 cal. *Chlorstrontium* giebt mit Na_3PO_4 — 1760 cal. das amorphe, 14 180 cal. für das krystallisirte Salz. Die *Neu-lisationswärme* ist 65 400 und 97 400 cal. für $Sr_3P_2O_8$. *Chlor-cium* liefs nur das amorphe Phosphat entstehen, dessen Neu-alisationswärme 64 000 cal. ist. *Chlormangan* gab mit Na_3PO_4 - 4970 cal. für den amorphen Niederschlag, die Krystallisation twickelt 3270 cal., Summe — 1700 cal., oder für $Mn_3P_2O_8$ - 3400 cal. Die Neutralisationswärme ist 45 800 cal. für das morphe, 52 400 cal. für das krystallisirte Salz. Berthelot ist r Meinung, dafs der Umwandlung der amorphen Salze in kry-allinische eine entsprechende Aenderung in der Constitution r Phosphate parallel gehe, indem die „alkoholische" Function r Säurehydroxyde in eine andere übergehe, welche der der rmalen dreibasischen Säuren entspreche.

A. Joly[1]) hat die Erscheinungen bei der Fällung *zwei-erthiger Metallchloride*, mit gewöhnlichem *phosphorsaurem Natron*, a_2HPO_4, eingehender untersucht. Es entstehen zunächst morphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche kürzerer oder längerer Frist krystallinisch werden und dann r Formel $MeHPO_4 . nH_2O$ entsprechen. Mit *Chlorcalcium* erden zunächst —2920, alsdann beim Krystallinischwerden - 2870 cal. beobachtet, so dafs die Gesammtwirkung fast Null t; daraus ergiebt sich die Neutralisations- und *Präcipitations-ärme* der entstandenen Verbindung $CaHPO_4 . 2H_2O$, bezogen auf e gelösten Componenten, gleich 26 900 cal. Mit *Chlorbaryum* nd die Wärmetönungen 0 und 1210 cal., woraus die *Neutrali-tionswärme* 27 800 folgt. *Arsensaures Natrium* giebt mit Chlor-aryum —100 und +600 cal., woraus die Neutralisationswärme r Verbindung sich zu 28 400 cal. ergiebt. *Chlorstrontium* und hosphorsaures Natron lassen drei Phasen erkennen, denen die Wärmetönungen —1860, +5950 und —5920 cal. entsprechen. Die Neutralisationswärme der krystallisirten Verbindung $SrHPO_4 . 2H_2O$ ist demnach 25 200 cal. Mit *Manganchlorid* konnte eine krystallinische Verbindung im Calorimeter nicht

[1]) Compt. rend. 103, 1197.

vollständig erhalten werden; die Wärmetönung war — 3410 cal. *Saures unterphosphorsaures Natrium*, $Na_2H_2P_2O_6$, gab mit Chlorbaryum zuerst einen schleimigen Niederschlag ohne Wärmeentwickelung; dasselbe krystallisirte alsbald zu dem entsprechenden *Barytsalz*, $BaH_2P_2O_6 . 2 H_2O$, unter Entwickelung von 4760 cal., so dafs die Neutralisationswärme desselben 56 400 cal. beträgt.

Berthelot hat [1]) die *thermischen Verhältnisse des Schwefelantimons* untersucht. Als Ausgangspunkt diente das Antimonchlorid, dessen Bildungswärme nach Thomson [2]) 91 400 cal. beträgt. Dasselbe wurde in einer wässerigen Lösung von Weinsäure gelöst, wobei sich 13 940 cal. entwickelten, und dann mit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs gefällt, was 16 130 cal. gab. Daraus berechnet sich die *Bildungswärme* des Schwefelantimons, Sb_2S_3, zu 34 200 cal. Eine naheliegende Zahl, 34 000 cal., ergab sich bei Anwendung einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid. Bei der partiellen Fällung der letzteren durch ungenügenden Schwefelwasserstoff zeigen sich unregelmäfsige Wärmewirkungen, welche auf die Bildung von Chlorosulfiden des Antimons zurückzuführen sind. Auch läfst sich die Existenz eines *Antimonsulfhydrats* oder der *sulfantimonigen Säure* vermuthen, da eine Lösung von Schwefelwasserstoff, welcher man tropfenweise Antimonlösung zusetzt, die ersten Antheile des Schwefelantimons wieder zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Ebenso sucht Berthelot die Bildung einer *Chlorantimon-Chlorwasserstoff*verbindung wahrscheinlich zu machen. Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Chlorantimon, $SbCl_3 + 3 Na_2S = Na_3SbS_3 + 3 NaCl$, entwickelt je nach der Concentration 69 000 bis 62 000 cal. Die Zersetzung der erhaltenen Lösung mit 3 HCl, wodurch Schwefelantimon gefällt wurde, gab 18 120 bis 18 590 cal., woraus sich für die Reaction $Sb_2S_3 + 3 Na_2S = 2 Na_3SbS_3$ eine Wärmetönung von 2 × 11 200 cal. berechnet. — In einer zweiten Mittheilung [3]) beschäftigte sich Derselbe mit den *mehrfachen Zuständen des Schwefelantimons*. Durch Auflösen von feingepulvertem krystallisirtem Antimonglanz in Schwefelnatrium erhielt Er 2 × 10 600 cal., nahe übereinstim-

[1]) Compt. rend. **102**, 22. — [2]) JB. f. 1883, 156 f. — [3]) Compt. rend. **102**, 8-

mend mit der für orangefarbenes Schwefelantimon erhaltenen Zahl 2 × 11 200. Auch ergab sich durch Behandeln von Antimonglanz mit Schwefelnatrium und nachmaliges Zersetzen der Lösung mit Salzsäure, dafs bei der Umwandlung des grauen Sulfids in orangefarbenes keine merkliche Wärmetönung erfolgt.

Ferner äufsert sich Derselbe über die *reciproken Wirkungen und Gleichgewichtszustände zwischen Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Antimonsalzen.* In Abwesenheit von Wasser entwickelt die Zerlegung von *Schwefelantimon* durch Chlorwasserstoff 15 300 cal., in Gegenwart von viel Wasser wird umgekehrt Chlorantimon durch Schwefelwasserstoff unter Entwickelung von 30 100 cal. umgewandelt. Auf Grundlage dieser Zahlen entwickelt Berthelot in bekannter Weise Sein „Gesetz der gröfsten Arbeit“ [1]), indem Er für die Gleichgewichtszustände die intermediären Verbindungen, Chlorosulfide und Hydrochloride des Antimons, heranzieht. Doch zeigt sich insofern eine Concession an die bisher von Ihm eifrig bekämpfte Theorie der Massenwirkung, als er Sein Gesetz nur noch im Grofsen und Ganzen gelten lassen will, und für die Grenz- und Uebergangszustände besondere Verhältnisse zugiebt.

Joannis [2]) hat *thermochemische Unterschiede des Kupferoxyds* festgestellt, je nachdem dasselbe bei niederer oder höherer Temperatur hergestellt wurde. Durch Kochen einer ammoniakalischen Kupferlösung (eau céleste) erhält man Kupferoxyd in Form wasserhaltiger Blättchen, die selbst bei 440° ihr Wasser nur langsam verlieren. Es wurde einerseits dieses Oxyd, andererseits ein durch heftiges Glühen von Kupfernitrat oder -sulfat erhaltenes Oxyd angewendet, welches mittelst einer Lösung von Jodammonium in Salzsäure in Kupferjodür (unter Abscheidung von Jod) übergeführt wurde. Dabei gab das Oxyd aus dem Sulfat 16 060, das aus dem Nitrat 16 180, das bei niederer Temperatur erhaltene dagegen 18 220 cal., so dafs ein Unterschied von über 2000 cal. vorliegt. Ob das stark geglühte Oxyd frei von Oxydul war, scheint nicht untersucht worden zu sein (*W. O.*). Der Wassergehalt des bei niederen Temperaturen erhaltenen

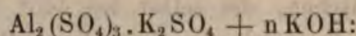
---

[1]) JB. f. 1875, 93. — [2]) Compt. rend. 102, 1161.

Kupferoxyds scheint Ihm chemisch gebunden zu sein, da es die Wärmeentwickelung bei der Auflösung verkleinert, somit unter Freiwerden von Wärme gebunden ist.

P. Sabatier[1]) theilt einige *thermische Angaben über Chromate* mit. Die *Lösungswärme* der *Chromsäure* ist 1900 cal., die *Neutralisationswärme:* $KOH + CrO_3$ ist 13500 cal., $2KOH + CrO_3$ giebt 25400 cal. Die Ueberführung des Dichromats in normales durch Kali giebt demnach 11900 cal.; der Versuch gab 11500, das Mittel ist 11700 cal. Neutrales *Ammoniumchromat* löst sich mit — 5800 cal., *Kaliumdichromat* giebt mit Ammoniak 10600 cal. für ein Aequivalent NH_3; ein Ueberschufs von Ammoniak entwickelt noch weiter 300 cal. Die Lösung giebt beim Verdunsten ein *Doppelsalz*, KNH_4CrO_4, dessen Lösungswärme — 5300 cal. beträgt. Die Verbindung des Ammoniaks mit dem festen Dichromat würde 2 × 15500 cal. entwickeln ($K_2Cr_2O_7 + 2NH_3 + H_2O = 2KNH_4CrO_4$), die der neutralen Chromate erfolgt ohne Wärmetönung. Sabatier meint, das Doppelsalz lasse sich als Ammoniaksalz des Kaliumdichromats, welches wie eine Säure wirkt, auffassen.

A. V. E. Young[2]) hat eine *thermochemische Analyse der Reaction zwischen Alaun und Kalihydrat* ausgeführt. Bei der Einwirkung zunehmender Mengen von Kali auf eine Lösung von Alaun wurden folgende Wärmeentwickelungen H beobachtet:



$$Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + n KOH:$$

n	0,5	1,0	1,5	2,5	4,5	4,8	5,12	5,5	6,0	6,5	7,0	10,0
H	2850	5720	8090	13580	24420	25790	28390	30140	30660	30830	29590	29270
$\frac{H}{n}$	5690	5720	5390	5430	5430	5370	5550	5480	5110	4740	4230	2930

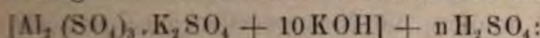
Ein Niederschlag beginnt zwischen $n = 1,0$ und 1,5 zu erscheinen, und 8,13 Mol. KOH lösen ihn völlig wieder auf. Aus der letzten Spalte ergiebt sich, dafs die auf 1 Mol. KOH berechnete Wärmemenge anfangs etwa 5700 cal. beträgt, bald auf 5430 cal. fällt, und in der Nähe dieses Werthes bis $n = 5,5$ ver-

---

[1]) Compt. rend. 103, 267. — [2]) Am. Chem. J. 8, 23.

hält, wo die Zersetzung nach der Gleichung $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 6KOH = Al_2(OH)_6 + 4K_2SO_4$ abgeschlossen sein müſste. Ein weiterer Zusatz von Kali bringt aber eine weitere, geringere Wärmeentwickelung hervor, während Thonerde in Lösung geht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine mit 10 Mol. KOH versetzte Lösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Zahlen sind:



$$[Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 10KOH] + nH_2SO_4:$$

n	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,20	3,00
H	14680	21830	30050	47330	63550	69280	85070
$\frac{H}{n}$	29360	29100	30050	31600	31770	31490	28360

Zwischen $n = 0,75$ und 1 begann die Fällung.

Den thermischen Messungen gingen analytische Untersuchungen parallel, welche ergaben, daſs die Niederschläge basische Sulfate sind, wenn bis 7 Mol. KOH auf 1 Mol. Alaun wirken, bei mehr Kali ist keine Schwefelsäure mehr im Niederschlag vorhanden. Ferner ergab sich, daſs in beiden Versuchsreihen bei gleichen Verhältnissen der Stoffe identische Niederschläge erhalten wurden, gleichgültig, ob Kali zur sauren Alaunlösung, oder Schwefelsäure zur alkalischen Alaunlösung kam. — Young hat ferner den Einfluſs der Temperatur und Verdünnung auf das entstehende *Gleichgewicht* untersucht, wobei sich ergab, daſs bei steigender Temperatur weniger Schwefelsäure in den Niederschlag ging; in gleicher Weise wirkt die Verdünnung. Die Menge der gefällten Thonerde blieb in allen Fällen annähernd dieselbe. Er führt schlieſslich aus, daſs die Fällung des Alauns durch Kali ein sehr verwickelter Vorgang, und keineswegs geeignet sei, die Bildungswärme der Thonerdeverbindungen darauf zu begründen, wie von J. Thomsen [1]) geschehen ist.

Berthelot [2]) hat die Reactionen zwischen *Ammoniak und Magnesiasalzen* thermochemisch untersucht. *Magnesiumsulfat* entwickelt mit der äquivalenten Natronmenge + 180 cal., doch ändert der entstandene Niederschlag allmählich seine Beschaffenheit, wodurch die Wärmeentwickelung auf 1140 cal. steigt. Somit

---

[1]) JB. f. 1871, 102. — [2]) Compt. rend. *103, 844.*

ist die *Neutralisationswärme* 31200 oder 30200 cal., je nachdem man sie auf den ersten oder zweiten Zustand bezieht. *Chlormagnesium* giebt mit Natron —320 cal., worauf sich wieder +320 cal. entwickeln, so dafs das Gesammtergebnifs Null ist. Somit müfste Ammoniak das Sulfat mit —3000 cal. fällen, wenn die Reaction vollständig wäre. Statt dessen sind nur —240 cal. beobachtet worden; die Nebenreactionen haben somit 2760 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wurden —480 cal. beobachtet, so dafs für die Nebenreactionen etwa 2200 cal. kommen. Setzt man zu Magnesiumsulfat die äquivalente Menge Chlorammonium, so entwickeln sich 320 cal. Ein Zusatz der entsprechenden Ammoniakmenge giebt 260 cal., so dafs im Ganzen 580 cal. frei werden. Chlormagnesium giebt mit Ammoniak —480 cal., auf Zusatz von Chlorammonium +560 cal.; Summe +80 cal. Die Flüssigkeit wird klar. Magnesiumsulfat mit Natron giebt 1140 cal.; fügt man Ammoniak hinzu, so löst sich der Niederschlag gröfstentheils auf, ohne dafs eine Wärmetönung stattfindet. Setzt man umgekehrt erst Ammoniak zu Magnesiumsulfat, so werden —240 cal. gebunden; Natron giebt darauf 2140 cal.; Summe 1900 cal. Den Unterschied schreibt Er der abweichenden Beschaffenheit des nachgebliebenen Niederschlages zu. Magnesiumsulfat giebt mit Chlorammonium 240 cal., und auf Zusatz von Natron noch 3400 cal.; Summe 3640 cal. Es bleibt ein geringer Niederschlag. Nimmt man das doppelte Aequivalent Chlorammonium ($MgSO_4 + 4 NH_4Cl$), so werden 240 + 3660 = 3900 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wird — 120 + 3620 = 3500 cal. entwickelt. In allen Fällen ist die Wärmeentwickelung gröfser, als die einer blofsen Verdrängung der Magnesia entsprechende. Berthelot schliefst daraus, dafs eine dem Tetramethylammoniumhydroxyd vergleichbare Base aus *Magnesia* und *Ammoniak* entstehe, welche an Stärke den stärksten Alkalien vergleichbar sei.

In einer Fortsetzung[1]) dieser Untersuchungen werden folgende Messungen mitgetheilt:

---

[1]) Compt. rend. 103, 966.

$MgSO_4$ (4 Liter) + Na_2HPO_4 (8 Liter)	−680	cal.
Dann NH_3 (2 Liter)	+ 15,350	„
Ebenso $MgCl_2$ (4 Liter) + Na_2HPO_4 (8 Liter) .	−950	„
Dann NH_3 (2 Liter)	+ 15,420	„

Es erscheint zuerst ein amorpher Niederschlag, welcher auf Ammoniakzusatz krystallinisch wird. Aehnliche Zahlen werden erhalten, wenn nicht wie oben das Magnesiumsalz zum Phosphat gefügt wird, sondern umgekehrt. Die *Bildungswärme* des *phosphorsauren Ammon-Magnesiums*, $MgNH_4PO_4$, im krystallinischen Zustande aus Phosphorsäure mit Ammoniak (gelöst) und Magnesiumhydroxyd, berechnet sich hiernach zu 40700, 41000, 40600 und 40900 cal.; der letzte Werth wird als der richtige angesehen. In anderen Versuchen wird zuerst Natriumphosphat mit Ammoniak versetzt, wobei 860 cal. frei werden; zu $MgSO_4$ gesetzt, erzeugt die Flüssigkeit einen Niederschlag, der sehr schnell krystallinisch wird und 14490 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium läſst sich die amorphe Modification noch beobachten, die mit 2000 cal. entsteht; alsbald krystallisirt auch diese und entwickelt 14350 cal. Magnesiumsulfat in die Phosphatlösung gegossen, erzeugt 15000 cal. Die Bildungswärme des *amorphen Salzes* ist hiernach 29300 cal., die des krystallinischen 41500, 41700, 41950 cal., nahe den früheren Werthen. Da die Bildungswärme des krystallisirten *Trimagnesiumphosphates* (41500 cal.) von der des Magnesium-Ammoniumphosphates nicht viel verschieden ist, so folgt, daſs Ammoniak das erste in das zweite ohne wesentliche Wärmetönung umwandelt, wie es auch der Versuch ergab.

Ch. Lüdeking[1]) hat über die *specifischen Gewichte, specifischen Wärmen und Hydratationswärmen der fetten Säuren* und ihrer Mischungen mit Wasser Versuche angestellt. Nachstehend sind die experimentell bestimmten Werthe verzeichnet, zunächst für die specifischen Gewichte. In der Tabelle bedeutet n die Zahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. Säure, S das specifische Gewicht:

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 72.

Ameisensäure Temp. = 22°		Essigsäure Temp. = 22°		Propionsäure Temp. = 25°		Buttersä Temp. =	
n	*S*	*n*	*S*	*n*	*S*	*n*	*S*
0	1,2182	0	1,0465	0	0,9902	0	0,9
½	1,1902	½	1,0650	½	1,0077	½	0,9
1	1,1650	1	1,0677	1	1,0158	1	0,9
1½	1,1456	1½	1,0662	1½	1,0197	1½	0,9
2	1,1306	2	1,0636	2	1,0212	2	0,9
3	1,1076	3	1,0571	3	1,0225	3	0,9
4	1,0915	4	1,0516	4	1,0250	4	0,9
5	1,0799	5	1,0482	5	1,0237	5	0,9
6	1,0708	6	1,0425	6	1,0234	6	1,0
8	1,0565	8	1,0340	8	1,0214	8	1,0
10	1,0482	10	1,0292	10	1,0195	10	1,0
15	1,0348	15	1,0246	15	1,0160	15	1,0
20	1,0271	20	1,0193	20	1,0143	20	1,0
25	1,0224	30	1,0113	25	1,0112	25	1,0
30	1,0191	40	1,0083	30	1,0095	30	1,0
40	1,0145	50	1,0051	35	1,0085	35	1,0
50	1,0120			40	1,0075	40	1,0
60	1,0102			50	1,0069	55	1,0
70	1,0088			60	1,0056	65	1,0
80	1,0078			70	1,0048	75	1,0
90	1,0072			80	1,0042	85	1,0
				90	1,0038	95	1,0
				100	1,0034	105	1,0
				110	1,0033	115	1,0
				120	1,0030		

Die Zahlen beziehen sich auf Wasser von gleicher Te ratur. Die von Lüdeking ausgeführten Berechnungen „Condensation“ sind nicht wiedergegeben, da sie nur braische Bedeutung haben. — Die Bestimmungen der *specif* *Wärmen* ergaben:

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
n	c	n	c	n	c	n	c
0	0,5360	0	0,5118	0	0,5227	0	0,5032
½	0,6689	½	0,5681	½	0,5924	½	0,5785
1	0,6962	1	0,6414	1	0,6732	1	0,6340
1½	0,7027	1½	0,6785	1½	0,6954	1½	0,6675
2	0,7207	2	0,7136	2	0,7229	2	0,6832
3	0,7835	3	0,7736	3	0,7789	3	0,7309
4	0,8078	4	0,8061	4	0,8204	4	0,7662
5	0,8272	5	0,8303	5	0,8477	5	0,7936
6	0,8464	6	0,8536	6	0,8672	6	0,8142
8	0,8735	8	0,8812	8	0,8971	8	0,8465
10	0,8907	10	0,9016	10	0,9260	10	0,8704
15	0,9170	15	0,9331	15	0,9577	15	0,9095
20	0,9322	20	0,9517	20	0,9621	20	0,9367
30	0,9479	30	0,9682	30	0,9767	30	0,9564
40	0,9600	40	0,9730	40	0,9829	40	0,9705
50	0,9686	50	0,9841	50	0,9840	50	0,9956

Die *Hydratationswärmen* sind nachstehend zusammengestellt; st wieder die Zahl der Wassermolekeln, welche mit einer lekel Säure verbunden werden:

n	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
½	95,4	— 112,4	— 304,3	— 336,0
1	136,7	— 142,8	— 397,5	— 433,3
1½	141,8	— 159,8	— 427,5	— 485,2
2	134,9	— 168,3	— 441,1	— 518,8
3	107,2	— 172,5	— 443,1	— 518,0
4	85,9	— 169,1	— 418,3	— 515,4
5	69,6	— 162,4	— 383,6	— 511,8
6	54,8	— 150,8	— 357,6	— 503,4
8	39,2	— 128,0	— 272,4	— 462,7

n	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
10	23,4	— 97,7	— 199,1	— 427,5
15	8,5	— 45,7	— 50,5	— 360,7
20	— 3,1	6,1	55,9	— 296,5
30	81,4	91,5	207,8	— 113,9
40	156,0	131,2	302,7	45,1
50	217,8	152,6	331,7	144,5

Bestimmte Schlüsse sind aus den vorstehenden Messu
nicht gezogen worden.

Mendelejeff[1]) findet, dafs die von Thomsen[2]) bestim
Lösungswärmen der Schwefelsäure die Existenz von zwei Hydr
H_6SO_6 und $H_2SO_4 . 100 H_2O$, wahrscheinlich machen, welche
sich aus der Untersuchung der Volumverhältnisse der fragli
Lösungen ergaben. Die entsprechenden Curven sind ein
sehr ähnlich.

Ch. Blarez[3]) hat bei der *Sättigung der Arsensäur*
Kalk- und Strontianwasser folgende Wärmetönungen beoba
Die Zahlen beziehen sich auf H_3PO_4:

	Kalk	Strontian
Erstes Aequivalent . . .	14 500 cal.	14 170 cal.
Zweites " . . .	12 500 "	12 330 "
Drittes " . . .	2 520 "	3 880 "
Viertes " . . .	280 "	1 030 "
Fünftes " . . .	250 "	—

Nach dem ersten Aequivalent tritt alkalische Reactio
Cochenille ein, nach dem zweiten solche für Phenolphtaleïn,
dem dritten entsteht ein Niederschlag von wechselnder Zusam
setzung, doch nahe der des normalen Salzes. Die Nieders
mit vier und fünf Aequivalent enthalten einen Ueberschuf
Basis, die aber durch Auswaschen beseitigt werden kann. A

[1]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 822 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1873, 69. — [3]) C
rend. **103**, 639.

rhält sich die *Arsensäure gegen Barytwasser*[1]). Die Wärme-nungen betragen für die einzelnen Aequivalente 1) 14000,) 13500, 3) 15500, 4) 250, 5) 500 cal.; die beiden letzten sind unsicher; auch wird kein überschüssiger Baryt mitgerissen. Die Farbreactionen mit den Indicatoren sind dieselben.

Die Reactionen der *Arsensäure* gegen *Magnesia* endlich hat Derselbe[2]) gleichfalls untersucht. Beim Auflösen von $Mg(OH)_2$ in wässeriger Arsensäure ($2H_3AsO_4$) wurden 2 × 14866 cal. beobachtet. $Mg(OH)_2$ gab mit $H_3As_3O_4$ $MgHAsO_4$ unter Entwickelung von 26330 cal.; $Mg_3As_2O_8$ endlich entstand auf gleiche Weise mit 2 × 28360 cal. Das letzte Aequivalent Magnesia wird somit unter sehr geringer Wärmeentwickelung aufgenommen. Läfst man NH_3 auf $MgHAsO_4$ wirken, so bildet sich das Salz $MgNH_4SO_4$ unter Entwickelung von 11315 cal. Die *Bildungswärme* aus Magnesia, Arsensäure und Ammoniak in unverdünnter Lösung beträgt daher 37645 cal.

H. Gal und E. Werner[3]) haben einige *Neutralisationswärmen* von *Fettsäuren* bestimmt:

	Lösungswärme	Neutralisationswärme
Isobuttersäure	+ 993 cal.	+ 13989 cal.
Isopropylessigsäure . .	1099 „	14434 „
Trimethylessigsäure . .	—	13674 „
Capronsäure (normal) . .	—	14689 „
Isobutylessigsäure . . .	—	14511 „

Die beiden letztgenannten Säuren wurden in Substanz mit Natron gesättigt; in ihrer Neutralisationswärme ist somit noch die Lösungswärme enthalten. *Sorbinsäure*, $C_6H_8O_2$, gab 12945 cal. Die zweite Mittheilung enthält Messungen an zweibasischen Säuren. Es wurde gefunden:

	Neutralisation				Lösung
	1. Aeq.	2. Aeq.	3. Aeq.	Summe	
Malonsäure . .	13342	13778	—	27170	— 4573
Tartronsäure . .	13711	11856	0	25571	— 4331
Aepfelsäure . . .	12730	12189	0	24919	— 3148

---

[1]) Compt. rend. **103**, 746. — [2]) Compt. rend. **103**, 1133. — [3]) Compt. rend. **103**, 806 und 871; Bull. soc. chim. [2] **46**, 801.

Unter Berücksichtigung früherer Messungen von Thomsen und Berthelot kommen die Autoren zu den Sätzen: 1) Die Neutralisationswärme der *zweibasischen Säuren* nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab. 2) Die Neutralisationswärme wird durch den Eintritt von Hydroxyd erniedrigt.

Dieselben[1]) haben die *Neutralisationswärme einer Anzahl organischer Säuren* gemessen. Ihre Zahlen sind:

	Lösungswärme	1. Aeq. Natron	2. Aeq. Natron	Summe
Maleïnsäure . .	—4438 cal.	13 295 cal.	13 325 cal.	26 620 cal.
Fumarsäure . .	—5901 „	13 226 „	13 373 „	26 599 „
Citraconsäure .	—2793 „	13 765 „	13 258 „	27 023 „
Mesaconsäure .	—5493 „	13 655 „	13 612 „	27 334 „
Itaconsäure . .	—5923 „	12 800 „	12 895 „	25 696 „

Im Vergleich mit Aepfelsäure und Citronensäure zeigen die entsprechenden pyrogenen Säuren etwas höhere Werthe, um 2000 cal. etwa.

Dieselben[2]) haben ferner folgende *Neutralisationswärmen* gemessen:

	Lösung	1. Natron	2. Natron	Summe
Malonsäure	— 4573 cal.	13 342 cal.	13 778 cal.	27 120 cal.
Natronsäure	— 4331 „	13 711 „	11 856 „	25 567 „
Aepfelsäure	— 3148 „	12 730 „	12 189 „	24 919 „

Da Oxalsäure nach früheren Messungen 13 800 und 14 300 cal., Bernsteinsäure 13 200 und 13 200 und Weinsäure 12 700 und 12 600 cal. giebt, so schliefsen Dieselben, dafs der Eintritt von Hydroxyl die Neutralisationswärme vermindert. Dieselben[3]) finden für *Mekonsäure* die Neutralisationswärme mit vier successiven Aequivalenten Natron zu 14074, 13 611, 8369 und 1328, Summa 37 382 cal. Sie ertheilen derselben irrthümlich die Formel einer hydroxylirten Tricarbonsäure, während sie bekanntlich nur zwei Carboxyle und ein Hydroxyl enthält. Für *Mellithsäure* finden Sie 15 040, 15 516, 15 294, 13 713, 12 793

[1]) Compt. rend. **103**, 1019. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 803. — [3]) Compt. rend. **103**, 1141.

nd 11678, Summa 84034 cal. für die sechs Aequivalente Natron.

Dieselben[1]) haben endlich die Neutralisationswärmen der *Glycerinsäure* und der *Camphersäure* gemessen. Glycerinsäure gab mit einem Aequivalent Natron 11334, mit zweien und dreien 12127 cal. Gal und Werner summiren beide Zahlen, geben aber nicht an, was die Summe bedeutet. Camphersäure gab mit je einem Aequivalent Natron 13828, 13253 und 0 cal.; Summe 27,081 cal.

Die Arbeiten von Berthelot[2]), betreffend die thermische Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf *Phenole* und Abkömmlinge derselben sind im Zusammenhange in einem anderen Journal[3]) ausführlich erschienen.

Ueber die *Neutralisation einiger aromatischer Säuren* hat Berthelot[4]) folgende Messungen gemacht[5]): *Mellithsäure*, $C_6(COOH)_6$, löst sich mit + 3670 cal. in Wasser; die positive Wärmeentwickelung ist dabei sehr auffällig. Bei der Neutralisation mit Natron gaben die einzelnen Aequivalente 14640, 14640, 14520, 13480, 12720, 12680 cal. *Chinasäure*, $C_7H_{12}O_6$, hat die *Lösungswärme* — 3045 cal. und die Neutralisationswärme 13230 cal.; überschüssiges Natron giebt keine Wirkung. *Camphersäure* giebt in gelöstem Zustande mit einzelnen Aequivalenten Natron 13570, 12700 und 470 cal. Die feste Säure löst sich in einem Ueberschufs von Natron mit 25910 cal., was eine Lösungswärme von etwa — 500 cal. ergiebt. *Mekonsäure*, $C_7H_{14}O_7 . 3H_2O$, löst sich mit — 9100 cal. und giebt mit Natron 14400, 13600, 8700 und 700 cal., entsprechend einer zweibasischen Phenolsäure. *Tetrinsäure*, $C_5H_6O_3$, von Demarçay[6]) hat die Lösungswärme — 3900 cal. und die Neutralisationswärme 12500 cal.; überschüssiges Natron ist ohne Wirkung.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 1199. — [2]) JB. f. 1885, 167 bis 172. — [3]) Ann. chim. phys. [6] **17**, 170; Bull. soc. chim. [2] **45**, 67. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 193; Bull. soc. chim. [2] **45**, 75. — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 172 f. — [6]) JB. f. 1876, 569; f. 1877, 692; f. 1879, 624; f. 1880, 803; siehe auch JB. f. 1883, 1090 f.

Die Untersuchungen von Berthelot und Werner[1]) üb die *Neutralisationswärmen* der isomeren *Oxybenzoësäuren* sind no an einem anderen Orte erschienen[2]).

Die Abhandlung von Berthelot und Werner[3]) über di *Neutralisationswärmen* der mehratomigen *Phenole* ist ausführlic in ein anderes Journal[4]) übergegangen.

Berthelot und Werner haben[5]) einige Versuche mi *Phenolsulfosäure* gemacht, wie sie gegenwärtig unter dem Name *Aseptol*[6]) in den Handel kommt. Die *Neutralisationswärme* is 13708, 8501 und 201 cal. für die successive Sättigung mit j einem Aequivalent Natron. Aseptol wirkt daher wie eine ein basische Säure und ein Phenol, und Sie vergleichen es daher mi der p- oder m-Oxybenzoësäure. Indessen besteht dasselbe nac seiner Darstellungsweise hauptsächlich aus o-Phenolsäure. Mi Brom bildet sich *Tribromphenol* unter Freiwerden von Schwefel säure; die Reaction verläuft aber zu langsam für calorimetrisch Messungen.

S. Allain-LeCanu[7]) hat die *thermische Untersuchung de p-Phenolsulfosäure* begonnen. Die Neutralisation ergab für das erst Aequivalent Natron 13439, für das zweite 8960 cal. *Monobrom p-phenolsulfosäure* gab die entsprechenden Zahlen 13520 un 10703 cal., *Dibrom-p-phenolsulfosäure* gab 13067 und 12634 ca Während die Neutralisation des ersten Aequivalents fast con stante Zahlen giebt, entwickelt das zweite zunehmend gröſser Wärmemengen.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus haben ih vor 16 Jahren[8]) begonnenen Bestimmungen der *Verbrennung wärmen* von *Steinkohlen* fortgesetzt[9]). Die Angabe der einzelne Werthe hat kein chemisches Interesse, nur sei als praktisch be deutsam hervorgehoben, daſs nach Ihnen alle Steinkohle de selben Flözes nach Abzug des Aschengehaltes gleiche Verbre nungswärme besitzt, so daſs umständliche Operationen, um ein

---

[1]) JB. f. 1885, 172. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 145; auch Bull. soc. chi [2] 45, 61. — [3]) JB. f. 1885, 166. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 103. — [5]) An chim. phys. [6] 7, 168. — [6]) JB. f. 1884, 1778. — [7]) Compt. rend. 103, 385. [8]) JB. f. 1868, 968; f. 1869, 1122 u. f. 1874, 1188. — [9]) Ann. chim. phys. [6] 8, 26

richtige Mittelprobe zu erhalten, entbehrlich sind, wenn man jedesmal die Asche bestimmt. Die Verbrennungswärme ist fast immer gröfser gefunden worden, als die Summe der Verbrennungswärmen der Elemente; der Unterschied geht bis auf 14 Proc. Nur einige russische Steinkohlen gaben Verbrennungswärmen, welche mit den aus der Zusammensetzung ermittelten nahe zusammenfallen und selbst etwas niedriger sind.

W. Alexejew [1]) hat folgende Einrichtung zur Bestimmung des *Wärmewerthes der Steinkohlen* [2]) getroffen. Die Verbrennungskammer ist eine gläserne nach Berthelot; die Kohle wird in Form kleiner Körner in eine Hülse von Platindrahtnetz gebracht. Zum Anzünden dient ein wenig Platinschwamm, welcher auf der Kohle liegt, und auf welchen eine gemessene kleine Menge Wasserstoff geblasen wird. Die Verbrennung ist nicht absolut vollständig, doch werden höchstens 0,01 g Kohlensäure aus dem verbrannten Kohlenstoff erhalten, entsprechend einem Fehler von 0,35 Proc.

F. Stohmann hat Seine [3]) *calorimetrischen Untersuchungen* fortgesetzt, und zunächst im Verein mit P. Rodatz und H. Herzberg [4]) die *Verbrennungswärme* des *Benzols* bestimmt. Die Versuche wurden in einem theils aus Glas, theils aus Metall bestehenden Verbrennungscalorimeter ausgeführt, das Benzol gelangte als Flüssigkeit zur Verbrennung und auf die entstandenen kleinen Mengen Kohlenoxyd wurde Rücksicht genommen. In sieben Versuchen wurde die Verbrennungswärme gleich 779799 cal. im Mittel gefunden. Eine zweite Versuchsreihe wurde mit gasförmigem, in einem Luftstrom verdampften Benzol ausgeführt; das Mittel der 12 Versuche ist 787488 cal. Zieht man hiervon die Dampfwärme des Benzols ab, so folgt 779530 cal., übereinstimmend mit der ersten Versuchsreihe. Thomsen [5]) giebt 791870, Berthelot [6]) 776000 cal. an; die Zahl stimmt also viel besser mit der zweiten Angabe. Stohmann vermuthet, dafs

---

[1]) Ber. 1886, 1557. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 189. — [3]) JB. f. 1884, 162 f. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 241; Ann. chim. phys. [6] 8, 253. — [5]) JB. f. 1880, 124; f. 1882, 121. — [6]) JB. f. 1880, 125.

bei Thomsen's Versuchen eine uncontrolirte Wärmeabgabe von Seiten des „Universalbrenners" an das Calorimeter stattfand.

Eine spätere Arbeit Desselben [1]) enthält *Verbrennungswärmen* von *Oxybenzolen*. Es wurde gefunden:

Phenol, C_6H_6O	725 304 cal.	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ . .	670 120 cal.
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ . . .	616 266 „	Phloroglucin, $C_6H_6O_3$ . .	617 652 „

In früheren [2]) Arbeiten war für Brenzcatechin 668250, für Resorcin 670780 und für Pyrogallol 616266 cal. gefunden worden. Die Verbrennungswärmen der Isomeren sind somit nahezu gleich. Vergleicht man diese Zahlen mit der Verbrennungswärme des festen Benzols, 777262 cal., so ergiebt sich, dafs für den Eintritt jedes *Hydroxyls* die Verbrennungswärme um durchschnittlich 53600 cal. sinkt; der Eintritt jedes Hydroxyls erfolgt also unter der gleichen Wärmeentwickelung. Diese Zahl findet sich nicht wieder bei analogen Reactionen in der Fettreihe.

Mit Beziehung auf die vorstehenden Versuche bemerkte J. Thomsen [3]) zur *Verbrennungswärme des Benzols*, dafs die Versuche von Stohmann zu lange dauerten, bis 78 Minuten; die Bedingungen, um die Correction wegen der Wärmestrahlung zu ermitteln, seien ungünstig, und der Wasserwerth des Calorimeters lasse sich nicht genau bestimmen. — Darauf antwortete F. Stohmann [4]), indem Er die Ursache der Abweichung zwischen Thomsen's und Seinen Zahlen in einen Wärmeübergang von Thomsen's Brenner, welcher durch einen galvanischen Strom erwärmt wurde, auf das Calorimeter sucht. Die Versuche von Thomsen, bei welchen keine Erwärmung angewendet ist, seien übereinstimmend mit den Seinen. Die Einwände von Thomsen gegen Seine Methode seien unbegründet, da die Ergebnisse keine Abhängigkeit von der Versuchsdauer zeigen; die Strahlungscorrection werde unabhängig vom Verlauf der Erwärmung ermittelt und der Wasserwerth sei durch Rechnung wie durch den Versuch übereinstimmend gefunden worden. Auf die Vermuthung F. Stohmann's, dafs von Seinem Brenner Wärme auf das

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 464. — [2]) JB. f. 1885, 194. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 564. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 568.

Calorimeter übergegangen sei, antwortet J. Thomsen[1]), dafs, wenn der Einwand begründet sei, Seine übrigen Versuche völlig werthlos würden: „aber so leichtsinnig bin ich doch nicht, dafs ich jahrelang auf so losem Boden hätte arbeiten können.“ — F. Stohmann[2]) verzichtet auf eine Entgegnung, indem er das Urtheil den Fachgenossen überläfst und sich vorbehält, die Arbeiten Thomsen's gegebenen Falls ohne Schonung zu kritisiren.

Berthelot und Vieille[3]) haben die *Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe* nach Ihrer früher[4]) beschriebenen Methode der Verbrennung mit verdichtetem Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Die Substanz wird zu kleinen Plättchen zusammengeprefst, auf einem Platinblech und in Berührung mit einem dünnen Eisendraht in die Bombe gethan und diese mit feuchtem Sauerstoff unter 24 atm. Druck gefüllt. Ein elektrischer Strom bringt den Eisendraht zum Glühen, dieser entzündet den Stoff und die Verbrennung erfolgt in wenigen Augenblicken. Auch bildet sich kein Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

	Verbrennungswärme für		Bildungswärme
	const. Volum	const. Druck	(C Diamant)
Naphtalin, $C_{10}H_8$	1 243 900 cal.	1 245 000 cal.	— 29 000 cal.
Anthracen, $C_{14}H_{10}$	1 706 200 „	1 707 600 „	— 46 600 „
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ . . .	1 699 000 „	1 700 400 „	— 39 400 „
Reten, $C_{18}H_{18}$	2 323 600 „	2 326 100 „	— 13 100 „
Diphenyl, $C_{12}H_{10}$	1 508 700 „	1 510 100 „	— 37 100 „
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$ . . .	1 519 800 „	1 521 200 „	— 48 100 „
Stilben, $C_{14}H_{12}$	1 775 600 „	1 777 300 „	— 47 300 „
Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$	1 828 300 „	1 830 200 „	— 31 200 „
Phenol, C_6H_6O	73 650 „	73 710 „	— 33 900 „
Camphen, $C_{10}H_{16}$	146 690 „	146 920 „	+ 22 800 „

Dieselben weisen darauf hin, dafs alle condensirten *Acetylenkohlenwasserstoffe*, vom Naphtalin bis zum Dibenzyl, unter Wärmebindung entstehen würden.

---

[1]) J. pr. Ch. [2] **34**, 55. — [2]) J. pr. Ch. [2] **34**, 56. — [3]) Compt. rend. **102**, 1211. — [4]) JB. f. 1884, 204.

Die früher schon vereinzelt mitgetheilten Untersuchungen von Louguinine[1]) über die *Verbrennungswärme von Estern organischer Säuren* hat Derselbe[2]) nunmehr im Zusammenhange in einem anderen Journal mitgetheilt.

Berthelot und Vieille[3]) haben Ihre[4]) Methode der Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff zur Bestimmung der *Verbrennungswärme von Zuckerarten, Kohlehydraten und mehratomigen Alkoholen* angewandt. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt; die Bildungswärme bezieht sich auf Diamant.

	Verbrennungswärme f. const. Volum	Verbrennungswärme f. const. Druck	Bildungswärme
Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	728 200 cal.	728 500 cal.	318 500 cal.
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	729 100 „	729 400 „	317 600 „
Milchzucker, $C_6H_{12}O_6$	679 900 „	679 900 „	298 100 „
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1 355 040 „	1 355 040 „	532 000 „
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$ . .	681 800 „	681 800 „	227 200 „
Stärke, $C_6H_{10}O_5$ . . .	684 900 „	684 900 „	224 100 „
Inulin, $C_6H_{10}O_5$ . . .	678 300 „	678 300 „	230 600 „
Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ . .	667 200 „	667 200 „	241 700 „

Ch. Fabre[5]) hat thermochemische Untersuchungen über die *Selenide des Kaliums und Natriums* ausgeführt. Wässerige Lösungen von *Selenwasserstoff* und Natronlauge (30 bis 40 Liter pro Aequivalent) gaben für die Reaction $H_2Se + 2\,NaOH$ 7600 cal.; eine zweite Molekel Selenwasserstoff gab 7120 cal. Gasförmiger Selenwasserstoff entwickelte mit einem Ueberschuſs von Natron 16 720 cal. *Selennatrium*, $Na_2Se\,.\,16\,H_2O$, löst sich in Wasser mit — 22 000 cal.; das Salz mit $9\,H_2O$ verbraucht — 10 590 cal., das mit $4^1/_2\,H_2O$ — 7860 cal.; wasserfreies Selennatrium endlich entwickelt Wärme, 18 620 cal. für Na_2Se. Zum Schutz gegen Oxydation geschahen die Versuche sämmtlich unter Stickstoff. *Selenkalium* gab ähnliche Resultate. Die wässerigen Lösungen von Kali und Selenwasserstoff gaben 7320 cal.; ein zweites Molekül H_2Se entwickelte noch 6770 cal. Gasförmiger

---

[1]) JB. f. 1884, 206, 207; f. 1885, 191. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 8, 128. — [3]) Compt. rend. 102, 1284. — [4]) JB. f. 1884, 204. — [5]) Compt. rend. 102, 703.

...wasserstoff gab 16 920 cal. in überschüssiger Kalilösung. ... Lösungswärmen der verschiedenen Krystallwasserverbin... sind folgende: $K_2Se.19H_2O$ — 29 300 cal., $K_2Se.14H_2O$ ...440 cal., $K_2Se.9H_2O$ — 19 200 cal.; das wasserfreie Selen... K_2Se, giebt gleichfalls eine Wärmeentwickelung, 8540 cal. ... diesen Zahlen ergiebt sich die Lösungswärme des *Selen...stoffs* in Wasser zu 9260 cal., und auf Grund der Angabe ... Hautefeuille[1]), dafs die Bildungswärme des Selenwasser... — 5400 cal. betrage, die Bildungswärme des Selennatriums ...900, die des Selenkaliums = 97 340 cal. (Vgl. indessen das ...de Referat.) Der Unterschied beider Werthe kommt dem ent...henden Unterschiede der Bildungswärmen der Sulfide, Chloride, ...ide, Jodide und Cyanide des Natriums und Kaliums nahe.

Die *Bildungswärme des Selenwasserstoffs* ist von Demselben[2]) ... drei Methoden gemessen worden. Die Einwirkung von ...wasserstoff auf eine Lösung von *Eisenchlorid* giebt amorphes ... und Eisenchlorür; dabei entwickeln sich 42 100 cal. Ge... Selenwasserstoff giebt 32 540 cal.; fügt man dazu die ...gswärme 9260 cal., so folgt 41 800 cal. für gasförmigen ...wasserstoff. Daraus berechnet sich die Bildungswärme des ...wasserstoffs zu — 18 740 cal. *Wasserstoffsuperoxyd* oxydirt ...wasserstoff gleichfalls augenblicklich zu Selen, wobei sich ...0 cal. entwickeln. Die Bildungswärme folgt hieraus zu ...80 cal. Endlich reagiren Selenwasserstoff und selenige ... unter Bildung von Selen und Wasser: $SeO_2 + 2H_2Se$ ... $+ 2H_2O$. Die entsprechende Wärmetönung ist 120 360 cal. ... Bildungswärme des Selenwasserstoffs daher — 19 340 cal.; ...ittel aller drei Reihen ist — 18 880 cal. oder für metallisches ... — 13 220 cal.

...erselbe[3]) giebt, leider ohne Angabe der Versuchszahlen, ...*Bildungswärmen von krystallisirten und amorphen Selen...dungen der Metalle.* Erstere wurden durch Schmelzen dar... und im Calorimeter durch Brom und Bromwasser in

---

[1]) JB. f. 1869, 101. — [2]) Compt. rend. 103, 131. — [3]) Compt. rend. ...5.

Lösung gebracht, die anderen wurden durch Fällung von Me
salzen mit Selenwasserstoff oder Selennatrium erhalten:

Verbindung	kryst.	amorph.
FeSe . . .	18 440 cal.	15 620 cal.
MnSe . . .	31 140 „	27 500 „
CoSe . . .	19 280 „	15 200 „
NiSe . . .	18 420 „	14 800 „
InSe . . .	40 400 „	34 000 und 33 600 cal.
CdSe . . .	26 000 „	22 900 cal.
Cu_2Se . . .	20 840 „	—
CuSe . . .	—	9 700 „
H_2Se . . .	17 720 „	14 720 „
PbSe . . .	15 760 „	12 960 „
HgSe . . .	19 900 „	16 000 „
Ag_2Se . . .	4 720 „	2 480 „

Die Bildungswärme der krystallisirten Selenide ist n
nahezu gleich der der gefällten Sulfide. Die gefällten Sele
haben eine kleinere Bildungswärme. Der Unterschied zwis
den Bildungswärmen der entsprechenden Selen- und Schw
verbindungen ist viel gröfser bei den Alkalimetallen, als bei
Schwermetallen.

Derselbe[1]) hat Seine *thermischen Untersuchungen*
Selenverbindungen auf die Ammonium- und Lithiumverbin
ausgedehnt. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Ammo
werden 15 950 cal. entwickelt; durch Wechselwirkung der gel
Stoffe, H_2Se und $2\,NH_3$, wurden 6600 cal. entwickelt; ein zw
Mol. H_2Se gab noch 7000 cal. Die Bildungswärme des gel
Selenammoniums aus Selen, Wasserstoff und Stickstoff wird
nach 44 480 cal. Das *Ammoniumhydroselenid*, NH_5Se, löst
mit —4990 cal. in Wasser und hat daher die Bildungsw
28 850. *Selenlithium*, Li_2Se, löst sich in Wasser mit 10 660
gasförmiger Selenwasserstoff wird von Lithiumlösung mit 16 88
aufgenommen. Daraus folgt die Bildungswärme des festen S
lithiums zu 90 600 cal. Die krystallisirte Verbindung Li_2Se . 9
hat die Lösungswärme —1220 cal.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 269.

Derselbe[1]) hat auch die *Selenverbindungen der Erdalkalimetalle* thermochemisch untersucht. Dieselben wurden durch Reduction der Selenate im Wasserstoffstrom bei 200° erhalten und zum Zweck der thermischen Untersuchung in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit war so verdünnt, dafs aller Selenwasserstoff in Lösung blieb. Es wurde gefunden:

CaSe + 2 HCl	34 800 cal.
SrSe + 2 HCl	33 640 „
BaSe + 2 HCl	33 900 „

Hieraus folgt die Bildungswärme der drei Selenide aus ihren Elementen zu CaSe . . . 88 000, SrSe . . . 87 160 und BaSe . . . $z - 108\,700$ cal., wobei z die unbekannte Bildungswärme des Chlorbaryums bedeutet.

A. P. Laurie[2]) bestimmte die *elektromotorische Kraft* eines galvanischen *Elements* aus Zink und Platin, resp. Kupfer in einer Lösung von Jodzink, die freies Jod enthält. Je nach der Concentration werden sehr verschiedene Werthe gefunden. Macht man die Voraussetzung, dafs die *chemische Energie* völlig in elektrische übergehe, so würde der *Bildungswärme* des *Jodzinks* der elektromotorischen Kraft 1,085 Volt. entsprechen; ein nahezu so grofser Werth wurde mit concentrirter Jodzinklösung, die 4 Proc. freies Jod enthielt, beobachtet.

de Forcrand[3]) hat die *Bildungswärme einiger Alkoholate* gemessen. *Kaliummethylalkoholat* in Wasser aufgelöst (1 Aeq. auf 4 Liter) entwickelt 11 740 cal.; wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so werden noch 50 cal. entwickelt. Methylalkohol und Kali, beide in wässeriger Lösung, reagiren mit + 110 cal. Für *Kaliumäthylalkoholat* sind die Zahlen: *Lösungswärme* 14 700 cal., *Verdünnungswärme* 300 cal., *Reactionswärme* KOH + C_2H_5OH 20 cal. de Forcrand weist auf eine Analogie dieser Zahlen mit denen hin, welche man mit Wasser statt der Alkohole gegen Kali erhält.

---

[1]) Compt. rend. 102, 1469. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 238, aus Proc. R. Edinb. Soc. 1884/85, p. 328. — [3]) Compt. rend. 103, 1263.

Berthelot und Werner[1]) haben Ihre[2]) Arbeit über die Bildungswärme der *Bromsubstitutionsproducte mehrwerthiger Phenole* auch an einem anderen Orte ausführlich mitgetheilt.

Die von Tscheltzow[3]) schon mitgetheilten Untersuchungen über die *Bildungswärme* von *Pikraten* hat Derselbe auch an einem anderen Orte[4]) veröffentlicht.

Berthelot und Werner[5]) haben Ihre[6]) Untersuchungen über die Bildungs- und Umwandlungswärmen der *isomeren Oxybenzoësäuren* ausführlich mitgetheilt; nachzutragen ist, daſs man mit *m-Oxybenzoësäure* ein Tribromsubstitutionsproduct erhält unter Entwickelung von 65 040 cal.; ein Niederschlag erscheint nicht. Bei Versuchen mit Br_2, $2\,Br_2$ und $3\,Br_2$ ergab sich die Wärmetönung nahezu proportional der Brommenge.

A. Colson hat[7]) die *Bildungswärme einiger Phtalate* gemessen. Die Versuche beziehen sich auf die drei isomeren Phtalsäuren; bei der Auflösung in Natronlösung gab: *o-Phtalsäure* 22 060 cal., *m-Phtalsäure* 17 410 cal., *p-Phtalsäure* 16 330 cal. Die *Lösungswärme der* o-Phtalsäure ist gleich — 4870 cal. gefunden worden, die der anderen konnte nicht bestimmt werden. Bei successiver Neutralisation gab die o-Phtalsäure 14 700 cal. für das erste, 12 630 cal. für das zweite Aequivalent Natron. Die *Neutralisationswärme* der m- und p-Phtalsäure wurde durch Zersetzen der Salze mit Chlorwasserstoffsäure controlirt, auf diesem Wege wurden 17 300 und 16 600 cal. gefunden. — Die Lösungswärme der *Natronsalze* wurde für die o-, m- und p-Verbindung zu 240, — 800 und — 600 cal. bestimmt. — Ferner wurden die *Blei-* und *Silbersalze* durch Wechselzersetzung dargestellt; ihre *Verbindungswärmen*, bezogen auf feste Säure und festes Oxyd, sind:

	Bleisalz	Silbersalz
o-Phtalsäure	9700 cal.	10 300 cal.
p-Phtalsäure	6800 „	8 450 „
m-Phtalsäure	8000 „	11 800 „

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 117. — [2]) JB. f. 1885, 209. — [3]) JB. f. 1885, 211 f. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 8, 233. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 17, 153; Bull. soc. chim. [2] 45, 63. — [6]) JB. f. 1885, 210. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 8, 282.

Ch. Fabre[1]) hat die *Umwandlungswärme des Selens* beim Uebergange aus dem glasigen in den krystallinischen Zustand gemessen. Der Uebergang findet leicht bei 96° bis 97° statt; um das Selen auf diese Temperatur innerhalb des Calorimeters zu bringen, wurde wie folgt verfahren. Zwei conaxiale Probirröhren, welche zwischen sich eine kleine Luftschicht liefsen, wurden in das Calorimeter gestellt; in die innere wurde eine gewogene Menge Schwefelsäure und ein Röhrchen mit dem umzuwandelnden Selen gebracht. Durch Zusatz einer bestimmten Wassermenge wurde in der Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung auf etwa 120° bewerkstelligt und zum Schlusse das Ganze zertrümmert, um den Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters zu vermischen. Indem zuerst Versuche ohne Selen und dann solche mit Selen angestellt wurden, ergab sich aus der Differenz die Umwandlungswärme. Sie beträgt für glasiges Selen 5580 cal., für gefälltes Selen 5350 cal. Diese Ergebnisse liefsen sich nach einer anderen Methode bestätigen, indem das Selen in Bromwasser gelöst wurde. Die Reactionswärme war 42 920 cal. für metallisches, 48 680 cal. für glasiges und 43 300 cal. für solches Selen, das durch die Einwirkung der Luft auf Selenalkalien erhalten war; dasselbe hat das specifische Gewicht des metallischen Selens. Die Umwandlungswärme folgt hiernach für glasiges in metallisches Selen zu 5760 cal., etwas höher, als die früheren Zahlen.

J. H. van't Hoff und Ch. M. von Deventer[2]) machten folgende Mittheilungen über die *Umwandlungstemperatur* bei *chemischer Zersetzung.* Aus theoretischen Gründen mufs es Erscheinungen chemischer Wechselwirkung geben, welche dem Schmelzen und Erstarren insofern analog sind, als bei einer gegebenen Temperatur nur *ein* Zustand des Systems bestehen kann, und es eine bestimmte *Uebergangstemperatur* giebt, bei welcher der eine Zustand vollständig in den anderen, entgegengesetzten übergeht. Hierher gehören die Schmelzungen fester Hydrate (z. B. *Glaubersalz*), welche eigentlich eine chemische Zersetzung (in Na_2SO_4, H_2O und gesättigte Lösung) sind. Viel unzweifelhafter sind die

[1]) Compt. rend. 103, 53. — [2]) Ber. 1886, 2142.

Erscheinungen bei der Bildung des *Astrakanits*, $MgSO_4 . Na_2SO_4 . 4 H_2O$, welcher aus Bittersalz und Glaubersalz unter Austritt von $13 H_2O$ entsteht. Unterhalb 21,5° existiren die getrennten Salze, oberhalb dieser Temperatur bildet sich Astrakanit. Astrakanit mit Wasser ($13 H_2O$) erstarrt unter 21,5° wie Gyps unter Bildung der getrennten Salze. Ein Gemenge der letzteren geht oberhalb 21,5° in einen flüssigen Brei von Astrakanit und Wasser über. Diese Erscheinungen sind ferner quantitativ in großen Dilatometern verfolgt worden. — Die Löslichkeit des Astrakanits ist oberhalb 21,5° kleiner, als die der Sulfate; unterhalb 21,5° ist es umgekehrt. Ebenso wie die Curven der Löslichkeit schneiden sich die der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen; auch hier wurde dieselbe Umwandlungstemperatur gefunden. — Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich am *traubensauren Natrium-Ammonium*, welches unterhalb 28° in die beiden Doppeltartrate zerfällt, oberhalb 28° dagegen unverändert auskrystallisirt. Auch hier wurden die Erscheinungen im Dilatometer verfolgt und ergaben die Umwandlungstemperatur 27,7°. — *Kupfercalciumacetat* hat eine Umwandlungstemperatur bei 70°. — Auch bei der doppelten Zersetzung läſst sich eine Umwandlungstemperatur beobachten. Van't Hoff und Deventer benutzten die Reaction: $2 MgSO_4 . 7 H_2O + 2 NaCl = MgSO_4 . Na_2SO_4 . 4 H_2O + MgCl_2 . 6 H_2O + 4 H_2O$. Das entsprechende Salzgemisch verhält sich wie die erwähnten Doppelsalze; die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa 31°.

A. Irving[1]) veröffentlichte Bemerkungen über *Dissociation und Contactwirkungen*. Nach einer Auseinandersetzung des bekannten Satzes aus der kinetischen Gastheorie, daſs die translatorische und innere Energie der Molekeln eines Gases nicht absolut gleich ist, sondern innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen um einen Mittelwerth schwankt, entwickelt Er in gleichfalls bekannter Weise die Erscheinungen der Dissociation daraus. Er weist weiter darauf hin, daſs eine Wechselwirkung zwischen den *Gasmolekeln* gewöhnlich Dissociation der betheiligten Stoffe voraussetze, und entwickelt, wie die letztere durch Berührung

[1]) Chem. News 54, 179.

mit Stoffen von grofser Oberfläche, wie Platinschwamm, hervorgebracht werden kann, indem durch Condensation an der Oberfläche die Zahl der dort zusammentreffenden Molekeln gesteigert und dadurch ihr Zerfall durch gegenseitige Stöfse erleichtert wird. Zur Bestätigung dieser Anschauungen bringt Irving theoretische Betrachtungen von W. Thomson, sowie Hinweise auf die Erscheinungen am Radiometer und Beobachtungen von F. Siemens über die störende Wirkung erhitzter Flächen auf die Vollständigkeit der Verbrennung bei. — Hierzu bemerkte Th. Blunt[1]), dafs die Condensation von *Gasen* an Oberflächen lasse durch folgende Betrachtung verständlich werde. Denkt man sich ein Gefäfs, welches ein Gas enthält, immer kleiner werden, bis es von den Dimensionen des freien Weges der *Molekeln* werde, so bewegt sich innerhalb eines solchen Raumes eine Molekel nur zwischen den Wänden, ohne auf andere Molekeln zu stofsen, und übt auf diese daher keinen Druck aus. Auch denkt Er sich die in solchen Fällen stattfindenden Stöfse der Molekeln auf den festen Körper, z. B. ein Metall, energisch genug, um chemische Verbindung hervorzubringen. — Irving[2]) erwiderte darauf, dafs Seine Betrachtungen sich auf Anderes bezögen, als was Blunt behandle.

W. Ramsay und S. Young[3]) untersuchten in einer Arbeit über *Dissociation und Verdampfung*, ob dissociirbare Stoffe, wenn sie von einer freien Oberfläche bei bestimmtem Druck verdampfen (dynamische Methode der Dampfdruckbestimmung), dieselbe Beziehung zwischen Druck und Temperatur geben, wie bei der (statischen) Bestimmung im Barometerrohre. Es wurde gefunden, dafs Stickstoffhyperoxyd, Salmiak und Essigsäure übereinstimmende Curven nach beiden Methoden geben, sich also wie beständige Stoffe verhalten, während alle anderen dissociirbaren Stoffe nach der dynamischen Methode keine Curve ergaben, indem die Verflüchtigungstemperaturen unabhängig vom Druck waren.

E. und L. Natanson[4]) haben Ihre früheren[5]) Versuche über die *Dissociation des Untersalpetersäuredampfes* nach einer

[1]) Chem. News 54, 212. — [2]) Chem. News 54, 236. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 228; Chem. Soc. J. 49, 970. — [4]) *Ann. Phys. [2] 27, 606.* — [5]) *JB. f. 1885,* 221.

neuen, ganz einwurfsfreien Methode wiederholt, bei welche
Gas nur mit Glas und Luft in Berührung kam. Die Bes
bung des dazu dienenden *Apparates* kann füglich nicht
Zeichnung gegeben werden. Es mufs daher die Angabe ger
dafs der Dampf in einem eiförmigen Ballon von etwa 65
Inhalt gewogen wurde; die Temperatur wurde durch einen Th
staten constant erhalten und der Druck an einem Mano
abgelesen, in welches vorher annähernd so viel Luft eingel
wurde, als zur Herstellung des gleichen Druckes wie im I
erforderlich war; beide standen durch eine lange Glasrö
leitung mit Hahn in Verbindung, und der Hahn wurde erst
vor dem Abschlufs des Versuches geöffnet. Die Füllung mit
Dampfe geschah durch Zerbrechen eines zugeschmolzenen G
chens mit flüssigem Hydroxyd mittelst eines „Sprenghal
nachdem der Apparat luftleer gepumpt war. Die nachstel
Tabelle giebt eine Uebersicht der von Ihnen erhaltenen Di
t ist die Temperatur, *p* der Druck in Millimetern Quecks
d die zugehörige Dampfdichte.

t	*p*	*d*	*t*	*p*	*d*
— 12,60°	115,40	2,9470	99,80°	57,35	1,6
0,00°	37,96	2,4832	99,80°	79,57	1,6
0,00°	86,57	2,6737	99,80°	89,67	1,6
0,00°	172,48	2,8201	99,80°	108,65	1,6
0,00°	250,66	2,9028	99,80°	116,58	1,6
21,00°	491,60	2,6838	99,80°	142,29	1,6
21,00°	516,96	2,7025	99,80°	202,24	1,6
21,00°	556,50	2,7120	99,80°	371,27	1,6
21,00°	639,17	2,7459	99,80°	520,98	1,6
49,70°	26,80	1,6634	99,80°	658,31	1,6
49,70°	93,75	1,7883	99,80°	675,38	1,6
49,70°	182,69	1,8942	99,80°	732,51	1,6
49,70°	261,37	1,9629	117,91°	58,24	1,6
49,70°	497,75	2,1441	129,90°	35,99	1,5
73,70°	49,65	1,6315	129,90°	66,94	1,5

t	p	d	t	p	d
73,70°	64,75	1,6428	129,90°	78,73	1,5986
73,70°	67,72	1,6319	129,90°	104,77	1,5978
73,70°	107,47	1,6601	129,90°	152,46	1,5946
73,70°	164,59	1,6737	129,90°	169,71	1,6003
73,70°	302,04	1,7403	129,90°	247,86	1,6012
73,70°	504,14	1,8126	129,90°	297,95	1,5970
73,70°	633,27	1,8534	129,90°	550,29	1,6084
99,80°	11,73	1,6029	151,40°	117,98	1,5907
99,80°	23,22	1,6024	151,40°	475,41	1,5882
99,80°	34,80	1,6114	151,40°	666,22	1,5927

Die Dissociationstheorie giebt folgenden Ausdruck:

$$p = A \frac{d - \delta}{2\delta - d)^2},$$

in welchem p und d Druck und Dichte des Dampfes sind, δ und 2δ die theoretischen Dichten der Grenzzustände, A endlich eine Function der Temperatur ist von der Form

$$A = M_e^{-\frac{a}{t}} t^b,$$

wobei b nach Gibbs[1]) = 0, nach Boltzmann[2]) = 1 ist.

Die Gleichung von Gibbs stimmt recht gut mit der Erfahrung überein, nur verlaufen die berechneten Werthe alle etwas unterhalb der beobachteten. Führt man statt des nach den Atomgewichten berechneten Werthes $\delta = 1{,}5900$ die Werthe ein $\delta = 1{,}590$ bei 151,4°, $\delta = 1{,}597$ bei 129,9°, $\delta = 1{,}601$ bei 99,8°, $\delta = 1{,}602$ bei 73,7°, so erlangt man eine vollständige Uebereinstimmung. Ob die Formel von Gibbs mit $b = 0$, oder die von Boltzmann mit $b = 1$ den Vorzug verdient, läſst sich nicht feststellen, weil beide die Erscheinung mit annähernd derselben Genauigkeit darstellen. — Weitere Erörterungen Derselben über das Verhalten des theilweise dissociirten *Stickstoffhyperoxyds* lassen erkennen, daſs es für jeden *Dissociations*grad eine continuirliche Reihe von Zu-

[1]) In der JB. f. 1878, 23 angeführten Abhandlung. — [2]) In der JB. f. 1884, 151 angeführten Abhandlung.

ständen giebt, durch welche das Gas geführt werden kann, ohi bemerklich vom Mariotte'schen Gesetze abzuweichen. Ebens giebt es Reihen von Zuständen, durch welche es dem Gay Lussac'schen Ausdehnungsgesetze folgt. Theoretische Folgerun gen, welche über die Gestalt der Curven, welche diese Zuständ graphisch darstellen, aus der oben gegebenen Formel gezoger werden, finden sich an der Erfahrung bestätigt.

E. J. Maumené[1]) bespricht die *Zersetzung des Kaliumchlo-rats durch die Wärme* auf Grundlage Seiner „allgemeinen Theorie der chemischen Wirkung"[2]).

G. Lemoine[3]) hat die *Wechselwirkung zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einflusse der Wärme* untersucht. Bei 50° beginnt Kohlendioxyd sich zu entwickeln, indem die Oxal-säure durch das Eisensalz oxydirt wird. Die Reaction verläuft mit steigender Temperatur immer schneller. Sie wurde bei 100 genauer untersucht. Für äquivalente Mengen von *Eisenchlorid* und *Oxalsäure* entwickelte Er die Formel $dy/dt = (p-y)k$ worin y die zur Zeit t umgewandelte Menge, p die ursprüngliche Menge und k eine Constante ist; die Integration giebt $log(1-y/p) = -ct$ (worin wegen Einführung Brigg'scher Logarithmen die Constante einen anderen Werth hat). Die Versuche stimmen leidlich mit der Formel überein. Bei der Verdünnung nimmt die Geschwindigkeitsconstante relativ zu, entsprechend der zu-nehmenden Zerlegung des *Eisenchlorids* durch Wasser, welche von Debray[4]), Tichborne[5]), Wiedemann[6]), Krecke[7]) u. A nachgewiesen ist. Ein Ueberschufs an Eisenchlorid und ein Zu-satz von Eisenchlorür hat keinen grofsen Einflufs, ebenso wenig ein mäfsiger Zusatz von Salzsäure; wird letztere stark vermehrt so nimmt die Zersetzung sehr ab und wird fast Null. Ein Zu-satz von *Oxalsäure* wirkt bis zum Doppelten der theoretische Menge beschleunigend, alsdann aber stark verzögernd. Der Punkt macht sich gleichzeitig durch eine charakteristische Grünfärbung der Lösung geltend.

---

[1]) Chem. News 53, 145. — [2]) Theorie générale de l'Action chimique 1880. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 46, 289. — [4]) JB. f. 1869, 64. — [5]) JB. f. 1871, 114. — [6]) JB. f. 1874, 100 f. — [7]) JB. f. 1871, 111.

H. Lescoeur hat die *Dissociation des Kupfervitriols* bei 45° p. 78° untersucht, indem Er folgeweise das Krystallwasser entnte. Es ergaben sich folgende Dissociationsspannungen

bei 45°		bei 78°	
$CuSO_4 + 5,08\ H_2O$	58 mm	$CuSO_4 + 5,06\ H_2O$	304 mm
„ 4,85 „	30 „	„ 4,13 „	233,5 „
„ 4,64 „	30 „	„ 3,71 „	238 „
„ 3,87 „	30 „	„ 3,41 „	233 „
„ 2,37 „	18 „	„ 2,61 „	142 „
„ 1,06 „	15 „	„ 2,10 „	145 „
„ 0,98 „	unbestimmbar	„ 1,79 „	148 „
		„ 1,00 „	unter 10 „

Bei 220° ergab sich: $CuSO_4 + 0,98\ H_2O = 666$ mm und $CuSO_4 + 0,45\ H_2O = 603$ mm. Somit lassen sich drei Salze von verschiedener Spannung unterscheiden: $CuSO_4 . 5\ H_2O$, $CuSO_4 . 3\ H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$. Dieselben haben bei verschiedenen Temperaturen folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur	$CuSO_4 . 5\ H_2O$	$CuSO_4 . 3\ H_2O$	$CuSO_4 . H_2O$
10°	2,8	—	—
15°	4	—	—
20°	6	—	—
25°	8,5	—	—
30°	12,5	5	—
35°	17	7,5	—
40°	23	11	—
60°	72	45	—
80°	263	168	—
100°	688	526	—
163°	—	—	11
186,5°	—	—	44
206°	—	—	143
220°	—	—	666

Lescoeur bemerkt, dafs Gleichgewichtszustände mit ganzen allen sich nur äufserst schwer erreichen lassen; ein feines r ist zu den Versuchen viel mehr geeignet. Schliefslich

wendet Er sich gegen die Versuche von Müller-Erzbach[1]; da die Geschwindigkeit der Dissociation von dem physikalischen Zustande des Salzes abhänge, könne sie kein Mafs der relativen Dampfspannung sein.

W. Müller-Erzbach[2] polemisirt in einer Notiz über die *Dissociation des Kupfervitriols* gegen einige Mifsverständnisse, deren sich H. Lescoeur[3] bei der Erwähnung Seiner[4] Arbeiten schuldig gemacht habe.

H. Dixon[5] hat über die *Verbrennung des Cyans* Mittheilungen gemacht, durch welche frühere Angaben[6] berichtigt und ergänzt werden. Es schien anfangs, als ob trockenes Cyan mit Sauerstoff nicht entzündbar sei, doch ergab sich in der Folge, dafs die Entzündung wesentlich von der Natur des Funkens abhängt; ein starker bewirkt Entzündung, ein schwacher nicht, ob die Gase trocken oder feucht sind. Vergleichende Versuche mit Eudiometern, in denen die Elektroden verschiedene Entfernung hatten, ergaben Explosion mit langen, keine mit kurzen Funken. Jene trat auch nach sorgfältigstem Trocknen ein. Es wurde schliefslich in 10 Fufs langen Stahlröhren die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion untersucht. Während beim Kohlenoxyd-Knallgas die Geschwindigkeit mit steigender Wasserdampfmenge zunimmt, übt Wasserdampf auf das Cyanknallgas eine deutlich verzögernde Wirkung aus. Die nachstehende Tabelle giebt die Geschwindigkeiten in Metern pro Secunde:

Kohlenoxydknallgas		Cyanknallgas	
Getrocknet mit P_2O_5	36	Getrocknet mit P_2O_5	813
„ „ H_2SO_4	119	„ „ P_2O_5	811
Gesättigt bei 10°	175	„ „ KOH	808
„ „ 35°	244	Gesättigt bei 15°	752
„ „ 60°	317	„ „ 15°	741

Eine gühende Platinspirale veranlafst eine stille Verbrennung des Cyanknallgases wie beim Kohlenoxydknallgas; dabei bilden sich braune Dämpfe; der Feuchtigkeitszustand hat darauf keinen Einflufs.

---

[1] JB. f. 1884, 229. — [2] Ber. 1886, 2877. — [3] Oben S. 237. — [4] JB. f. 1884, 229. — [5] Chem. Soc. J. **49**, 384. — [6] JB. f. 1884, 89 (Kohlenoxyd).

Lescoeur [1]) hat die *Geschwindigkeit der Dissociation* des *Natriumacetats* gemessen, indem Er dasselbe bei 100° in kleinen Glocke neben Kalk stehen liefs und die Gewichtsabnahme bestimmte. Diese erweist sich ziemlich unregelmäfsig, vermeint Er die Existenz des Diacetats und des Sesquideutlich zu erkennen. — In einem Zusatze polemisirt Dergegen die Absicht Müller-Erzbach's [2]), aus derartigen Versuchen an krystallwasserhaltigen Salzen die relativen Dampfspannungen des Krystallwassers abzuleiten, da die Geschwindigkeit der Dissociation nicht nur vom Dissociationsdruck, sondern vom Zustande des festen Stoffes abhänge.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Koláček [3]) stellt in einer Notiz über das *Goldblattelektroskop* eine Beziehung zwischen dem Divergenzwinkel und der zwischen den Blättern und der leitenden Umgebung bestehenden Potentialdifferenz auf.

Bidwell [4]) modificirt den Wheatstone'schen *Rheostaten*, indem Er den Widerstandsdraht auf einen Cylinder zu Schraube aufzieht und in die drehbare Axe ein Schraubengewinde einschneidet, welches in einer den Strom zuführenden gelagert. Die zweite Polklemme ist mit einer Feder verbunden, welche einen Kupferstift gegen den Draht drückt.

Grosse [5]) verfertigte einen eigenthümlich construirten *Standrheostaten*; die Beschreibung desselben mufs in der Abhandlung nachgesehen werden.

Hallwachs [6]) giebt einen *Potentialverstärker* für die elektrometrischen Messungen kleinerer Potentiale, etwa von der Größenordnung eines Volt, an.

---

[1]) Compt. rend. 103, 931. — [2]) JB. f. 1884, 229. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 29. — [5]) Ann. Phys. [2] 29, 674. — [6]) Ann. [2] 29, 300.

J. Kessler's[1]) *Normalinstrument für absolute Messungen* ist eine Art Tangentenbussole nach dem Gaugain'schen Princip.

F. Kohlrausch[2]) beschreibt einen einfachen absoluten *Strommesser* für schwache elektrische Ströme, dessen Einrichtung im Wesentlichen eine an einer Spiralfeder von Neusilberdraht aufgehängte magnetisirte Stahlnadel und eine Drahtspule, welche beim Durchgange des Stromes die Nadel in ihre Durchbohrung hineinzieht, ausmacht. Eine solche Stromwage für Stromstärken von 0,001 bis 0,01 Ampère hat eine Drahtspule von 60 mm Länge, 6 und 35 mm innerem und äufserem Durchmesser mit etwa 10 000 Windungen feinsten Kupferdrahtes. Als Nadel dient eine 90 mm lange Stopfnadel mit einer Hornscheibe als Dämpfer. Diese dient gleichzeitig als Index zum Ablesen der auf einem die Spiralfeder und Nadel umgebenden Glasrohr angebrachten Scala.

J. Kollert[3]) beschreibt ein *neues Galvanometer*, welches wie das Rosenthal'sche[4]) besonders zu physiologischen Zwecken geeignet sein soll.

T. Gray[5]) beschreibt ein neues *Normal-Sinus-Galvanometer*, dessen wesentliche Bestandtheile eine sehr lange Spirale mit einer einzigen Windungsreihe und ein in der Mitte derselben aufgehängter kleiner Magnet sind. Ein Fernrohr ist an dem einen Ende der die Spirale tragenden, um eine durch die Mitte der Spirale gehenden Axe drehbaren Röhre befestigt und geeignete Hülfsmittel werden angewendet, um die Einstellung des mit dem Magnet im Inneren der Spirale hängenden Spiegels zur sicheren Beobachtung zu bringen.

Richard[6]) beschreibt neue Formen von *Ampèrometern*, welche von Sir W. Thomson construirt wurden.

Lord Rayleigh[7]) construirte ein *Differentialgalvanometer*, dessen einer Drahtkreis von circa 1 Fufs Umfang aus 10 gleichen, 8 Fufs langen isolirten und hinter einander verlötheten Kupfer-

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 634. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 403. — [3]) Ann. Phys. [2] 29, 491. — [4]) JB. f. 1884, 232. — [5]) Phil. Mag. [5] 22, 368. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 10, 192. — [7]) Ann. Phys. Beibl. 10, 46.

rähten besteht, während der andere gleich grofse Kreis zehn ebensolche Drähte neben einander verbunden trägt. Die Enden des letzteren Stromkreises wurden mit parallelen, durch eine isolirende Schicht getrennten Kupferstreifen, denen der Strom durch zusammengedrehte Bleistreifen zugeführt wird, verbunden, während entsprechende Vorsichtsmafsregeln für den Kreis des schwächeren Stromes nicht getroffen wurden.

R. Scharfhausen[1]) beschreibt als *Solenoidgalvanometer* eine neue Vorrichtung zur Strommessung. Der weitere Schenkel eines U-förmigen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohres ist mit einer Spirale umgeben. Auf dem Quecksilber in demselben schwimmt ein beiderseits geschlossenes, mit dem unteren Viertel seiner Länge in der Spirale ruhendes Eisenrohr, welches beim Durchleiten des Stromes gehoben oder hinabgezogen wird. Der Stand des Quecksilbers in dem engeren Rohre wird hierbei geändert und die Aenderung, welche von dem Durchmesser desselben abhängt, dient als Mafs des Stromes.

R. Shida[2]) beschreibt einen *Apparat* zur beständigen *Aufzeichnung der Stärke und Richtung veränderlicher Ströme*, der besonders zum Studium der Erdströme bei Telegraphenleitungen bestimmt ist.

Die von E. Bichat und R. Blondlot[3]) angegebenen *Apparate für absolute elektrometrische Messungen* sind ohne Zeichnung und Eingehen auf die Theorie nicht wohl zu beschreiben.

H. Pellat[4]) construirte ein absolutes *Elektrodynamometer*, welches die Stromintensität mit einer Genauigkeit von 1/2000 zu messen gestattet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einer langen Spirale mit horizontaler Axe und einer kurzen Spirale mit verticaler Axe im inneren der ersteren. Der Strom wird durch beide Spiralen geleitet; seine Wirkung ist ein Drehungsmoment auf die innere Spirale, demzufolge diese ihre Axe horizontal zu stellen sucht. Zur Messung des Drehungsmomentes

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 47; vergl. übrigens JB. f. 1885, 231. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 96. — [3]) Compt. rend. 102, 753; 103, 245. — [4]) Compt. rend. 103, 1189.

ist die bewegliche Spirale in geeigneter Weise mit einer Wa
verbunden.

M. Deprez[1]) construirte ein *Instrument zur beliebigen E zeugung einer bestimmten Elektricitätsmenge.* Dasselbe beste aus einer U-Röhre von Glas, deren Schenkel beide in Kugel endigen, die vor der Lampe geschlossen wurden, nachdem d Röhre mit Wasser, in welchem Phosphorsäure gelöst wurde, gefül worden war, so aber, dafs die eine Kugel noch Luft über d Flüssigkeit enthielt, während die andere ganz gefüllt war. In d Wand der gefüllten Röhre, sowie in den oberen Theil des Schenke unter derselben sind Platindrähte eingeschmolzen, so dafs ma ein Elektrodenpaar unter und eins in der Kugel hat. Durc das untere läfst man den Strom gehen, der nun Knallgas en wickelt, welches die Flüssigkeit in den anderen Schenkel drück und bewirkt, dafs die Luft in der zweiten Kugel comprimirt wir Der Stand der Flüssigkeit giebt einen Mafsstab für die Gesamm summe der durch den Apparat geflossenen Elektricität. De Apparat wird wieder in den ursprünglichen Zustand versetz wenn man zwischen den oberen Platindrähten einen Funken über schlagen läfst. Seine Empfindlichkeit hängt von dem Druck de Luft in der wasserfreien Kugel ab und läfst sich beim Zuschmelze derselben reguliren.

N. von Klobukow[2]) beschreibt einige *Apparate für elektro chemische Untersuchungen*, ein Universalstativ, einen V-förmige „Schenkelapparat" für Elektrolysen u. s. w.

Th. Stanecki[3]) giebt eine Einrichtung an, welche den Zweck hat, den polarisirenden Wasserstoff bei Elementen mit Kupfer platten durch Lüftung unschädlich zu machen. Das *„depolari sirende Element"* Stanecki's besteht aus einem Troge mit de Erregungsflüssigkeit und einer Zinkplatte, sowie einem kupferne Sternrade mit 16 radial gestellten Kupferdrähten, welche bei de Drehung des Rades abwechselnd in die Flüssigkeit tauchen. Di Verbindung der Leitung mit der Kupferplatte wird ermöglicht

---

[1]) Compt. rend. **102**, 664. — [2]) J. pr. Chem. [2] **33**, 473. — [3]) Chem Centr. 1886, 46 (Ausz.).

indem auf der Axe, welche letztere trägt, eine stets in ein Quecksilbergefäfs tauchende Metallscheibe befestigt wird.

Schäfer und Montanus[1]) machten einige Mittheilungen über das *Kalielement von Dun*, in welchem ein hohler Kohlencylinder, der mit Kohlenstücken bis zu zwei Drittel seiner Höhe und mit darauf geschichtetem Kaliumpermanganat gefüllt ist, einem Zinkcylinder in Kalilauge ($^1/_3$) gegenübersteht.

In Pollack's *Regenerativ-Element*[2]) befindet sich auf dem Boden eines mit Salmiak- oder Kochsalzlösung gefüllten Glases ein niedriger Zinkcylinder, darüber ein unten galvanoplastisch verkupferter Kohlencylinder. Durch die secundären Ströme auf dem unteren Ende der Kohle entsteht eine Kupferlösung, aus welcher durch den Hauptstrom das Kupfer regenerirt wird.

Die Mittheilungen von F. Wächter[3]) über die *Artunterschiede der positiven und negativen Elektricität* behaupten eine asymmetrische Anordnung der Niveauflächen bei positiver und negativer Elektricität unter sonst gleichen Bedingungen.

L. Palmieri[4]) hat neue Versuche angestellt, um die Frage nach der *Elektricitätserregung bei der Condensation von Wasserdämpfen* zu entscheiden, namentlich mit Rücksicht auf das negative Resultat, welches Kalischer[5]) erhalten hat. Mit einer 12 cm weiten isolirten Platinschale, welche mit festgestampftem Schnee gefüllt und mit der unteren Platte eines Condensators verbunden war, erhielt Palmieri einen Ausschlag des Goldblattelektroskopes, welcher positive Ladung der unteren Platte anzeigte, wenn die vorher eine Minute lang mit der Erde verbunden gewesene obere Condensatorplatte abgehoben wurde. — Des Weiteren stellte Palmieri Versuche an, um zu zeigen, dafs sich Elektricität bei der Verdunstung des Wassers unter dem alleinigen Einflufs der Sonnenstrahlen bildet.

S. Kalischer[6]) hält hingegen Sein früheres negatives Resultat aufrecht und kritisirt Palmieri's Versuche, von denen

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 504. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 629. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 427. — [4]) Ann. phys. Beibl. 10, 232. — [5]) JB. f. 1883, 191. — [6]) Ann. Phys. [2] 29, 407.

Er glaubt, daſs sie durch Nichtvermeidung von Fehlerquellen zuverlässig geworden sind. Namentlich soll die Entwickel von Reibungselektricität bei den Manipulationen mit dem G blattelektroskop die Ursache für die beobachteten Ladun bilden.

L. Sohncke[1]) giebt eine Reihe neuer Bestätigungen für bereits von Faraday gemachte Beobachtung, daſs Eis du Reibung mit Wasser positiv elektrisch wird. Auch wurde positive *elektrische Erregung des Eises* beim Reiben mit schiedenen anderen Körpern constatirt. Diese Versuche wur unternommen zur Begründung einer Theorie vom *Ursprung Gewitterelektricität*, welche einerseits auf der oben erwähn physikalischen Thatsache ruht und sich andererseits auf meteorologische Beobachtung stützt, daſs jedesmal vor Ausbr eines Gewitters Wasserwolken (cumuli) und Eiswolken (c cirrostrati) gleichzeitig am Himmel auftreten.

J. Luvini[2]) machte darauf aufmerksam, daſs das Vorhand sein eines Widerstandes gegen elektrische Entladungen in Ga und Dämpfen nichts beweise für die Frage, ob die gasförmi Körper Leiter der Elektricität oder Isolatoren seien. Um *Elektricitätsleitung der Gase und Dämpfe* zu prüfen, hängt Lu an parallelen, sehr langen Bündeln von Coconfäden eine Mess kugel und eine Hollundermarkkugel auf und bringt die Fä in solche Entfernung von einander, daſs die Kugeln sich rühren, wenn sie nicht elektrisirt sind. Eine Ladung der Mess kugel stöſst die Hollundermarkkugel ab, und die Verminder der ersten Ablenkung giebt bei Anwendung verschiedener G und Dämpfe in der Umgebung der Kugeln einen Maſsstab den in allen Fällen ziemlich constanten Elektricitätsverlust du Mittheilung an die Staubtheilchen der Luft und durch die geringe Leitung der Aufhängefäden, sowie für den variab Verlust an das umgebende Gas. Es zeigte sich, daſs ein sol nicht vorhanden ist, da die Verminderung der Ablenkung bei

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 550, vgl. auch Ann. Phys. Beibl. 10, 58
[2]) Compt. rend. 103, 495.

Wasserdampf gesättigter Luft von 16 bis 100°, Wasserstoff, Kohlensäure, Rauch einer ausgelöschten Kerze u. s. w. in derselben Weise erfolgte. Die scheinbare Elektricitätsleitung feuchter Luft ist auf Condensation von Wasserdampf an den Aufhängevorrichtungen zurückzuführen.

L. Palmieri[1]) hat mannigfache Versuche über die bei der Verbrennung der Körper erzeugte Elektricität und die *elektrische Ladung von Flammen* angestellt, woraus Er die allgemeineren Schlüsse zieht, dafs stets bei der Verbindung zweier einfacher Körper Elektricität auftritt, dafs die bei der Elektrolyse elektronegativ erscheinenden Körper bei der Synthese positive Elektricität entwickeln und umgekehrt, und dafs die beim Einsenken des Zinks in Schwefelsäure erhaltene negative Elektricität von dem elektropositiven Zink selbst herrühren könne, ohne dafs sie mit dem Sauerstoff im Wasser in Beziehung stehe.

S. Olearski[2]) theilte einige Versuche über das *diëlektrische Verhalten von Gasmischungen* mit. Dieselben sind von vorwiegend physikalischem Interesse.

E. Cohn und L. Arons[3]) gaben Beiträge zur Lösung der Frage, ob die *Diëlektricitätsconstante* eines Leiters unendlich grofs sei oder ob ihr nicht vielmehr ein endlicher Werth zukomme, der mit dem Leitungsvermögen in gesetzlicher Beziehung stehe. Die Gesichtspunkte der Untersuchung sowohl als die angewendeten Beobachtungsmethoden lassen sich nicht ohne näheres Eingehen auf die mathematische Elektricitätslehre besprechen. Das Resultat der Untersuchung, welche sich auf flüssige Substanzen, eine Mischung von Anilin und *Benzol*, reines *Xylol*, drei Mischungen von Anilin und Xylol in verschiedenen Verhältnissen, eine Mischung von Canadabalsam und Benzol, sowie reines *Ricinusöl*, beschränkte, bringt zur Evidenz, dafs die Vorgänge der veränderlichen Strömung sich bei diesen Flüssigkeiten durch das gleichzeitige und unabhängige Bestehen einer galvanischen Leitung und Entstehen einer diëlektrischen Polarisation er-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 429. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 643. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 454.

klären. — Diëlektricitätsconstante und Leitungsvermögen bestimmen sich indessen nicht gegenseitig. — Die von der Maxwell'schen Theorie geforderte Uebereinstimmung zwischen der Quadratwurzel der auf Luft bezogenen Diëlektricitätsconstanten und dem Brechungsexponenten der Substanz für Strahlen von unendlich grofser Wellenlänge bestätigte sich nicht.

G. Quincke[1]) hat Seine Untersuchungen über die *Eigenschaften diëlektrischer Flüssigkeiten*[2]) fortgesetzt. Die Details der Versuchsanordnungen und Beobachtungen entziehen sich der Besprechung, weshalb im Folgenden nur die Ergebnisse der Untersuchung wiedergegeben werden. — Für grofse elektrische Kräfte wird die *Diëlektricitätsconstante* einer Flüssigkeit wenig kleiner gefunden, wie für kleine elektrische Kräfte, sowohl mit Quincke's elektrischer Wage[2]) als auch mit der Capacität eines Condensators. — Mit der elektrischen Wage ergiebt sich die Diëlektricitätsconstante einer Flüssigkeit 10 bis 50 Proc. gröfser als mit dem Condensator. Der Unterschied beider Bestimmungen ist im Allgemeinen um so gröfser, je gröfser die Diëlektricitätsconstante ist. — In verschiedenen diëlektrischen Flüssigkeiten ist die Schlagweite für dieselbe elektrische Potentialdifferenz verschieden, aber stets viel kleiner als in Luft. — Die zur Funkenbildung im Inneren einer diëlektrischen Flüssigkeit nothwendige elektrische Potentialdifferenz nimmt mit der Schlagweite zu, aber langsamer als diese Schlagweite. — Der elektrische Druck in der diëlektrischen Flüssigkeit bei dem Auftreten des Funkens ist bei gröfserer Schlagweite geringer als bei kleiner Schlagweite. — Die Intensität eines constanten elektrischen Stromes in der Flüssigkeit wächst schneller, als die ihn erregende elektromotorische Kraft. Das Ohm'sche Gesetz gilt nicht mehr für diese Flüssigkeiten. — Einige Erscheinungen sprechen für eine elektrolytische Zersetzung der diëlektrischen Flüssigkeit, sobald die elektrische Kraft in derselben zwischen den Elektroden einen bestimmten Grenzwerth überschreitet, der für verschiedene Flüssigkeiten verschieden grofs ist.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 529. — [2]) JB. f. 1883, 191.

Die Untersuchung J. Curie's[1]) über das *specifische Inductionsvermögen und die Leitungsfähigkeit der Diëlektrica* läfst keinen Auszug zu, so weit es sich um die Methode derselben und die Versuchsanordnungen handelt. Aus den Resultaten ist hervorzuheben, dafs als die besten Diëlektrica *Steinsalz* und *Flufsspath* gefunden wurden; dieselben besitzen kaum Leitungsvermögen. *Quarz*, parallel zur Axe geschnitten, abgespaltene *Topas*platten, *Glimmer*, *Ebonit* sind ebenfalls gute Isolatoren; stärkere Leitung zeigen *Doppelspath* senkrecht zur Axe, *Doppelspath* parallel zur Axe, *Quarz* senkrecht zur Axe, *Schwerspath*, rosenfarbener *Turmalin*, grüner *Turmalin*, *Alaun*, *Glas*. Die von Maxwell aufgestellte *Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit und der Wärmeabsorption* scheint insofern sich zu bestätigen, als die besten Diëlektrica, Steinsalz, Schwefel, Flufsspath, am diathermansten sind. Auch für Ebonit bestätigt sich diese Regel.

B. von Kolenko[2]) hält Hankel's Berichtigung[3]) gegenüber die Gültigkeit Seiner Auffassung betreffend die *Pyroelektricität von Krystallen*[4]) aufrecht und führt neue Versuche an, welche dieselbe zu erweisen geeignet seien.

E. Riecke[5]) veröffentlichte eine eingehende Studie über die *Pyroëlektricität des Turmalins.* Das Ziel der Untersuchung bestand erstens in der Ermittelung des Gesetzes, nach welchem bei der Abkühlung die elektrische Ladung ansteigt und wieder verschwindet, zweitens in der Ermittelung der Abhängigkeit, in welcher das jeweilig erreichte Maximum der Ladung von der Gröfse der Abkühlung steht, und drittens in der Bestimmung der auftretenden Ladungen nach absolutem, elektrostatischem Mafse. — Auf die Methode und die Details der Untersuchung können wir nicht eingehen, dagegen führen wir als das gesicherte Ergebnifs derselben die folgenden Sätze an: Bei der Abkühlung tritt das Maximum der elektrischen Ladung ein, wenn der Turmalin zuvor in seinem ganzen Inneren die Temperatur des Erwärmungsraumes angenommen hatte. — Die einer

---

[1]) Compt. rend. **103**, 928. — [2]) Ann. Phys. [2] **29**, 416. — [3]) JB. f. 1885, 228. — [4]) JB. f. 1884, 234. — [5]) Ann. Phys. [2] **28**, 43.

gleichmäfsigen Erwärmung entsprechende Ladung ist nahezu dieselbe, wie die bei einer ungleichmäfsigen Erwärmung auftretende, wenn die mittlere Temperatur der letzteren der constanten Temperatur der ersteren gleich ist. — Für den Verlauf der elektrischen Ladung bei der Abkühlung wird eine empirische Formel aufgestellt.

H. Schedtler veröffentlichte *experimentelle Untersuchungen über das elektrische Verhalten des Turmalins* [1]), welche mit Hülfe der Kundt'schen Bestäubungsmethode [2]) ausgeführt wurden und mannigfache Aufschlüsse über die Abhängigkeit der pyroelektrischen Erscheinungen von dem Bau der Krystalle und ihrer sonstigen Beschaffenheit geben.

K. Mack [3]) wandte die Kundt'sche Bestäubungsmethode [2]) bei der Untersuchung der *Pyroëlektricität brasilianischer Topase* an. Ueber die Beschreibungen und Zeichnungen der elektrischen Figuren läfst sich nicht referiren. Die Untersuchung führte zu dem Schlufs, dafs der brasilianische Topas in jedem seiner optisch verschieden orientirten Felder eine einzige elektrische Axe besitzt, welche im Allgemeinen mit keiner krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt. In je zwei Feldern, welche symmetrisch zu einer der beiden Rhombusdiagonalen liegen, verlaufen auch die elektrischen Axen symmetrisch. Mack weist ferner auf einige Anomalien im optischen Verhalten des brasilianischen Topases hin.

A. Kundt und E. Blasius [4]) gaben einen zur Untersuchung der *Pyroelektricität der Krystalle* nach des Ersteren Bestäubungsmethode [2]) geeigneten Erhitzungs-Apparat an und veröffentlichten Beschreibungen und Zeichnungen von Bestäubungsfiguren auf *Amethyst*platten, sowie einige Bemerkungen über den Einflufs, welchen Risse und Sprünge in einem Krystall auf das pyroelektrische Verhalten desselben ausüben.

Zwischen Lord Rayleigh [5]) und F. Himstedt [6]) fand eine Discussion über die von Letzterem angewendete Methode der

---

[1]) Inauguraldissertation, Marburg. — [2]) JB. f. 1883, 200. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 153. — [4]) Ann. Phys. [2] 28, 145. — [5]) Phil. Mag. [5] 21, 10. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 338.

estimmung[1]) statt, wobei Dieser die Genauigkeit und Zu-ssigkeit der Methode gegenüber den von Lord Rayleigh serten Zweifeln vertheidigt.

F. Uppenborn[2]) bestimmte die Constanten des *Nickelin-tes*, welcher zur Herstellung von Widerstandsspulen empfohlen . Das Nickelin ist ein Metallgemisch vom specifischen Ge-t 8,88, dem specifischen Leitungswiderstand bei 0° von 7 Ohm und dem sehr geringen Temperaturcoefficienten 028. Der Draht wurde von H. Kirchhof in Berlin bezogen.

H. Tomlinson[3]) führte zahlreiche Bestimmungen der erstandsänderung aus, welche bei *Kobalt*, *Magnesium*, *Stahl Platin-Iridium* durch longitudinale Zugkräfte hervorgebracht . Ein Referat über die zahlreichen Einzelergebnisse der ngreichen Untersuchung ist unmöglich.

H. Götz und A. Kurz[4]) haben messende Versuche über Abnahme des *Leitungsvermögens gespannter Drähte* bei Zu-ne des spannenden Gewichtes angestellt.

H. Götz[5]) bestimmte die Veränderungen, welche der *Leitungs-rstand von Drähten* beim Durchgange verschieden starker ne erfährt, indem Er dieselben zur Vermeidung der Erwär-g in eine mit Wasser gefüllte Rinne legte, Ströme von 1 bis nsen'schen Elementen hindurchsandte und mit Hülfe einer atstone'schen Brückencombination und einer Thermosäule 20 Elementen die Widerstände mafs. Unter anderem ergab dafs bei harten *Kupfer-* und *Neusilber*drähten der Widerstand wachsender Stromstärke erst sinkt und dann steigt, bis über Anfangswerth hinaus. Weiche Kupferdrähte zeigen anfangs antere Widerstände, welche bei höheren Stromstärken steigen. he Neusilberdrähte zeigen kein bestimmtes Verhalten.

F. Auerbach[6]) untersuchte die Abhängigkeit der *Elektri-leitung von Metallpulvern* von ihrer Dichtigkeit und fand, der Leitungswiderstand der in Röhren eingeschlossenen llpulver, so lange sie sich annähernd gleichförmig vertheilen

[1]) JB. f. 1884, 247; f. 1885, 243. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 772. — nd. R. Soc. Proc. 39, 503. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 364. — [5]) Ann. Beibl. 10, 709. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 604.

laßen, eine mit abnehmender Dichtigkeit stetig wachsende Gröfse hat. Unter verschiedenen Pulvern desselben Metalls, welche sämmtlich dieselbe durchschnittliche Dichtigkeit besitzen, hat dasjenige den kleinsten Widerstand, dessen Vertheilung am gleichförmigsten ist; also hat beispielsweise das grobkörnigere Pulver den gröfseren Widerstand. Der Widerstand des *Silber*-pulvers ist im Mittel der 7,6ten Potenz seiner Dichtigkeit umgekehrt proportional, und auch bei anderen Pulvern wächst der Widerstand enorm schnell mit abnehmender Dichtigkeit.

F. Calzecchi-Onesti[1]) hält gegenüber Auerbach (oben) Seine Resultate aufrecht, dafs *Metallpulver* bis zu einer gewissen Dichtigkeit den Strom gar nicht, dann aber sofort mit endlicher *Leitungsfähigkeit* leiten. Der Widerspruch kann nach Ihm entweder in der Behandlung der Pulver oder in deren verschiedener Feinheit seinen Grund haben.

C. L. Weber[2]) untersuchte das *elektrische Leitungsvermögen der leicht schmelzbaren Metallgemische* von Rose (48,90 Thle. Bi, 23,55 Sn, 27,54 Pb), Lipowitz (49,98 Bi, 12,76 Sn, 26,88 Pb, 10,38 Cd) und Wood (55,74 Bi, 13,73 Sn, 13,73 Pb, 16,80 Cd). Dieselben verringern, wie die gewonnenen Zahlentabellen und Curven zeigen, ihren Widerstand nur sehr wenig mit abnehmender Temperatur, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden. Beim Erstarren zeigt sich ebenso wie bei den reinen Metallen eine plötzliche Abnahme des Widerstandes, jedoch nicht so stark, wie bei diesen. Bei Abkühlung unter dem Erstarrungspunkt erfolgt wieder eine regelmäfsige Verminderung des Widerstandes, wobei indessen in der Nähe von 20 bis 30° ein zweiter kleinerer Sprung eintritt. — Beim Erwärmen tritt diese Anomalie nicht auf, und der den Schmelzpunkt charakterisirende Sprung tritt bei höherer Temperatur ein, als beim Abkühlen.

T. C. Mendenhall[3]) hat Beobachtungen über die *Elektricitätsleitung von weichem Kohlenpulver unter Druck* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs der Leitungswiderstand der Kohle in der

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 772. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 145. — [3]) Phil. Mag. [5] 22, 358.

orm von zusammengeprefstem Lampen*rufs* stark mit dem Druck, em sie unterworfen ist, variirt. Ein kleiner Theil dieser Veränderung rührt zweifellos von dem Oberflächencontact zwischen er Kohle und den Elektroden her, während der weitaus gröfsere Theil der Veränderung als eine wirkliche Widerstandsänderung ler Kohle erscheint. Uebrigens ist dieselbe starken Schwankungen unterworfen.

E. Hagenbach's Abhandlung[1]) über die *Fortpflanzung der Elektricität im Telegraphendraht* entzieht sich wegen des vorwiegend mathematisch-physikalischen Inhaltes unserer Berichterstattung. Sie enthält aufser der Mittheilung eigener Bestimmungen auf schweizerischen Telegraphenlinien einen Abschnitt, welcher die Resultate älterer Versuche zusammenstellt und dieselben mit Hülfe des Ladungsgesetzes in annähernde Uebereinstimmung zu bringen sucht.

Eine von A. Föppl[2]) vorgeschlagene Methode, die absolute *Geschwindigkeit des elektrischen Stromes* zu bestimmen, ist von wesentlich theoretischem Interesse.

R. Colley[3]) bespricht Versuche, mittelst Seiner neuen Methode zur Erzeugung elektrischer Schwingungen das *Verhältniss zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektricitätsmenge* zu bestimmen.

Aus F. Himstedt's[4]) Bestimmung des *Verhältnisses zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektricität* läfst sich nur das Resultat berichten, da eine Besprechung der Methode ohne Eingehen auf die mathematische Theorie nicht möglich ist. Er fand für die in der neueren Literatur mit v bezeichnete Constante $30{,}074 . 10^9$ cm/sec im Mittel.

F. und W. Kohlrausch[5]) geben ausführlichen Bericht über die Methoden und Versuchsanordnungen, von welchen Sie bei Ihrer Bestimmung des *elektrochemischen Aequivalents des Silbers* Gebrauch gemacht haben. Das Schlufsresultat ist in guter Uebereinstimmung mit dem nach anderer Methode von Lord Rayleigh[6])

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 377. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 410. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 1. — [4]) Ann. Phys. [2] 29, 560. — [5]) Ann. Phys. [2] 27, 1. — [6]) JB. f. 1884, 239; vergl. auch JB. f. 1885, 224 (Mascart).

gefundenen, nämlich $E = 0{,}011183 [cm^{-1/2}\ g^{1/2}]$, d. h. der St
von 1 Ampère scheidet in einer Secunde 1,1183 mg Silber al

H. le Chatelier[1]) prüfte die Gültigkeit der Formel für *elektromotorische Kraft von Thermoelementen bei verschied. Temperaturen*, da dieselbe ($E = at + bt^2$) bisher nur bis 400° verfolgt worden war. Die Elemente wurden aus Drä von 1 m Länge hergestellt; die eine Löthstelle wurde auf Temperatur des schmelzenden Eises erhalten, die andere einer schützenden Schicht von Magnesia umgeben und mit ei Blatt eines schmelzbaren Metalles umwickelt, welches dann er und geschmolzen wurde. Die folgende Tabelle giebt die Co cienten a und b für verschiedene Combinationen unter der aussetzung, dafs E in Mikrovolts gemessen werde.

	Natur der Elemente	Temperatur-intervalle	Werth der Coeffici	
			a	100
1.	Pt, käufliches / Pd, käufliches . . .	0 bis 1500°	+ 1,4	+
2.	Pt, rein geschmolzen / Pd, geschmiedet	0 bis 1500°	+ 4,3	+
3.	Pt, rein geschmolzen	0 bis 1000°	— 8,6	—
	Pt, mit 10 Proc. Ir	1000 bis 1775°	— 12,2	+
4.	Pt, rein geschmolzen	0 bis 1000°	— 11,3	—
	Pt, mit 20 Proc. Ir	1000 bis 1775°	— 16,8	—
5.	Pt, rein geschmolzen	0 bis 1300°	— 4,3	—
	Pt, mit 10 Proc. Rh	1300 bis 1775°	— 14,5	+
6.	Pt, rein geschmolzen / Pt, mit 5 Proc. Cu	0 bis 1500°	— 1,3	—
7.	Pt, rein geschmolzen	0 bis 700°	— 16,6	+
	Fe, geschmiedet	700 bis 1000°	— 2,5	—

Derselbe[2]) machte eine vorläufige Mittheilung einige Beobachtungen, die *Thermoëlektricität des Jodsilbers*

[1]) Compt. rend. **102**, 819. — [2]) Compt. rend. **102**, 917.

ffend, welche indessen von anderen Forschern schon constatirt ırden [1]).

J. A. Ewing [2]) vervollständigt durch eine Untersuchung ber den Einflufs von Zug und Magnetisirung auf die *thermoektrischen Eigenschaften des Eisens* frühere Arbeiten hierüber [3]). ie Mittheilung ist eine kurze Uebersicht über den Inhalt einer päteren Veröffentlichung.

G. Chaperon [4]) studirte das *thermoëlektrische Verhalten iniger Substanzen*, welche zwischen eine von kaltem Wasser urchflossene dünne Silberröhre und einen eine schmelzbare egirung enthaltenden und erhitzten eisernen Tiegel mit contantem Druck geprefst wurden. Die elektromotorischen Kräfte urden mit Hülfe eines Lippmann'schen Elektrometers geessen. Dieselben schwankten sehr für verschiedene Stücke erselben Substanz, weshalb eine Wiedergabe der erhaltenen ahlenwerthe unthunlich ist.

W. Donle [5]) lieferte einen Beitrag zu der Frage über das *ermoëlektrische Verhalten von Flüssigkeiten.* Die Methode der ntersuchung, bei welcher eine von der älteren Wild'schen bweichende Anordnung der Flüssigkeiten angewandt wurde, äfst sich nicht wohl kurz auseinandersetzen. Die Resultate önnen ebenfalls nicht im Einzelnen dargestellt werden, zumal e wegen der vielen Fehlerquellen, mit denen solche Unterıchungen zu kämpfen haben, erheblich unter einander und von enjenigen älterer Experimentatoren abweichen. Die durch Erärmung hervorgerufene Potentialdifferenz ergab sich bei allen itersuchten Combinationen von Flüssigkeiten der Temperaturfferenz der Berührungsstellen im Allgemeinen nur annähernd oportional; indessen scheint für jede der in Berührung geachten Lösungen eine Concentration zu existiren, bei welcher e Proportionalität stattfindet. Die untersuchten *Chloride* lassen h zu einer Reihe ordnen, so dafs der Thermostrom immer von

---

[1]) W. Kohlrausch, JB. f. 1882, 151. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 6. — [3]) JB. f. 1881, 92. — [4]) Compt. rend. 102, 860. — [5]) Ann. Phys. 28, 574.

der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, falls Chlornatrium stets den einen der beiden Elektrolyten bildet: $(NH_4)Cl$, KCl, $NaCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CuCl_2$, HCl. — Die thermoelektromotorische Kraft nimmt im Allgemeinen zu, wenn der Salzgehalt eines der Elektrolyten abnimmt; nur bei den Combinationen $H_2SO_4/CuSO_4$, $CuSO_4/CuCl_2$, $Na_2SO_4/NaCl$, $NaCl/CuCl_2$, $NaCl/(NH_4)Cl$ wächst sie, wenn der Salzgehalt des zweiten Elektrolyten zunimmt. — Der thermoelektrische Strom ist gleich gerichtet mit dem Strom, der bei der Berührung der Elektrolyten entsteht. Bei Salzen derselben Säure ist der Thermostrom von gleicher Richtung, wie bei dem Contact der in den Salzen enthaltenen Metalle.

G. Forbes[1]) stellte eine *Combination von Thermosäule und Galvanometer* her, indem Er aus zwei halben Röhren von *Wismuth* und *Antimon* einen Cylinder durch Löthen zusammensetzt und die Löthfugen dünn feilt; in das Innere des Cylinders wird ein Magnet mit Spiegel gehängt und das Ganze mit einem massiven Messinggehäuse (der Dämpfung wegen) umgeben. Der Apparat erwies sich viel empfindlicher, als eine gewöhnliche Thermosäule mit Galvanometer, indem die durch Bestrahlung der Löthfuge entstehenden Thermoströme viel geringeren Widerstand haben, als in der gewöhnlichen Thermosäule. — Eine noch empfindlichere Anordnung wurde durch Zusammenlöthen zweier trapezoidischer Blöcke von Wismuth und Antimon, und Durchbohren eines Loches von 1 cm Weite nahe an der schmalen Seite, so dafs die Axe des Loches in der Löthebene liegt, erhalten; in das Loch wird wieder eine „Thomson-Zelle“ (leichter Glasspiegel mit Magnet an einem sehr kurzen Conconfaden) gesteckt.

Die Abhandlung von H. Haga[2]) über die *Fortführung der Wärme durch den Strom* betrifft das sogenannte Thomson'sche Phänomen, d. h. die Erscheinung, dafs in einem metallischen Leiter, in welchem ein Strom von einem Querschnitt bestimmter Temperatur zu einem anderen, der auf einer anderen Tempe-

---

[1]) London R. Soc. Proc. 40, 217. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 179.

ratur erhalten wird, fließt, eine Wärmemenge außer der in dem Joule'schen Gesetz auftretenden erzeugt wird. Das Vorhandensein des Thomson-Effectes in *Quecksilber* [1]) wird nach einer Methode, die ohne Eingehen auf die Details nicht besprochen werden kann, untersucht. Es wurde constatirt, daſs das Thomson'sche Phänomen in Quecksilber negativ ist und in Betreff seiner Gröſse ergab sich, daſs dieselbe 3,5mal kleiner ist als für Wismuth, worin nach Le Roux das Phänomen am stärksten auftritt.

E. Naccari und A. Battelli [2]) haben eine Untersuchung über das *Peltier'sche Phänomen* in *Flüssigkeiten* angestellt. Die Versuchsanordnung läſst sich kurz folgendermaſsen charakterisiren: Vermittelst Metall-Endelektroden wird ein Strom durch einen Glascylinder, in welchem zwei verschiedene Flüssigkeiten über einander geschichtet sind, von unten nach oben und durch einen zweiten gleichen Cylinder von oben nach unten geleitet. Die Berührung der Flüssigkeiten wird durch je eine Pappscheibe vermittelt und auf diese wird in jedem der beiden Cylinder in geeigneter Weise die Kugel eines empfindlichen Thermometers gebracht. Durch Vergleichung der thermischen Effecte mit den veränderlichen Stromstärken ergab sich die Gröſse des Peltier'schen Phänomens nahezu proportional der Stromstärke. Untersuchungen verschiedener Sulfate und Chloride führten zu dem Schlusse, daſs das Peltier'sche Phänomen bei Flüssigkeiten von derselben Gröſsenordnung ist wie bei Metallen, während natürlich seine Gröſse von der Natur der Flüssigkeiten abhängt.

Dieselben [3]) geben in einer weiteren Mittheilung die Resultate an, welche Sie bei Combinationen von *Lösungen*, in denen gleich viele Moleküle der Salze enthalten waren, erhielten. Ferner wurden verschieden concentrirte *Salzlösungen* von Nitraten, Salpetersäure, Oxalaten, Acetaten, Jodiden, Bromiden, Jodsäure mit Rücksicht auf das Peltier'sche Phänomen unter-

---

[1]) Vergl. F. Braun, JB. f. 1885, 250 f. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 118. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 774.

sucht. Es ergab sich, dafs beim Contact zweier verschieden concentrirter Salzlösungen stets die concentrirtere thermoëlektrisch das höhere Potential annimmt; bei den Säuren findet das Umgekehrte statt.

G. Gore [1]) stellte Untersuchungen über die Gröfse des *Peltier'schen Effectes* bei verschiedenen *Temperaturen* an, indem Er einen Strom von bestimmter Stärke durch Thermoelemente sandte, welche in einem durch Wasser erhitzten Luftbade auf verschiedene Temperaturen gebracht wurden, und dann die Elemente nach Loslösung von der stromgebenden Kette mit einem Galvanometer verband.

A. v. Ettingshausen und W. Nernst [2]) beobachteten und untersuchten eine Erscheinung, welche wahrscheinlich mit dem *Hall'schen Phänomen* in Zusammenhang steht. Eine rechteckige *Wismuth*platte, etwa 5 m lang, 4 cm breit und 2 mm dick, mit zwei an den längeren Seiten einander gegenüber liegenden Elektroden versehen, wurde in das Feld eines Elektromagnets gebracht, so dafs die Kraftlinien die Ebene der Platte senkrecht schnitten; dieselbe wurde durch federnde Kupferbleche getragen, in welche sie an den kürzeren Seiten eingeklemmt war, jedoch geschützt vor directer metallischer Berührung durch zwischengelegte Glimmerblätter. Bei Erhitzung des einen oder des anderen Kupferbleches durchfliefst ein *Wärme*strom der Länge nach die Platte; man beobachtet dann an einem Galvanometer, dessen Multiplicatorwindungen mit den Plattenelektroden verbunden sind, einen dauernden galvanischen Strom, sobald das magnetische Feld hergestellt wird. Die Richtung dieses Stromes wechselt mit der Art der Magnetisirung und mit der Richtung des Wärmestroms in der Platte; wird dem Wismuth von beiden Seiten Wärme zugeleitet, so verschwindet die Wirkung des Magnets.

E. van Aubel [3]) hat weitere Untersuchungen über die Frage, ob das *Hall'sche Phänomen in Dielektricis* existire, an-

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 359. — [2]) Ann. Phys. [2] 29, 343. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 280.

estellt und zwar mit negativem Erfolge, wie bei der ersten rbeit[1]).

Lord Rayleigh[2]) hat im Anschlufs an eine frühere Unteruchung weitere Studien über die *elektromotorische Kraft* der on Ihm als Normalelement empfohlenen *Clarke'schen Zelle* angestellt, auf Grund deren Er eingehende Vorschriften für die Construction derselben giebt.

W. von Uljanin[3]) vergleicht einige Methoden zur *Messung elektromotorischer Kräfte* hinsichtlich der Zuverlässigkeit ihrer Resultate. Die Vergleichung betrifft die Compensationsmethode von du Bois-Reymond, die von H. S. Carhart angegebene Anordnung[4]) und die elektrometrische Bestimmung.

H. Jahn[5]) giebt im Anschlufs an die Arbeiten von Czapski[6]) und Gockel[7]) neue Bestätigungen für die Richtigkeit des von Helmholtz'schen Satzes, dafs diejenigen galvanischen Elemente, deren *elektromotorische Kraft* mit steigender Temperatur zunimmt, *Wärme* aus ihrer Umgebung aufnehmen, während die Elemente mit negativen Temperaturcoefficienten Wärme abgeben. Die untersuchten Elemente wurden in ein Calorimeter gebracht, damit die erzeugte oder absorbirte secundäre Wärme direct gemessen werden konnte. — Die nachfolgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate. Die Werthe der „Stromwärmen", welche in derselben aufgeführt werden, sind aus Messungen der elektromotorischen Kräfte und Stromstärken gewonnen; die Wärmemengen beziehen sich auf ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht des zweiwerthigen Kation. Die Ziffern I. bis VI. bezeichnen die untersuchten Elemente; I. ist ein Daniell'sches Element, III. bis V. sind Elemente von Warren de la Rue mit verschieden concentrirten Erregungsflüssigkeiten. Die specielle Zusammensetzung war die folgende:

---

[1]) JB. f. 1885, 229. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 79. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 657. — [4]) JB. f. 1884, 240. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 21. — [6]) JB. f. 1884, 242. — [7]) JB. f. 1885, 241.

I. Cu in $CuSO_4$, mit 100 H_2O; Zn in $ZnSO_4$ mit
II. Cu in $Cu(C_2H_3O_2)_2$, Pb in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit 10
III. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 100 H_2O;
IV. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 50 H_2O;
V. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 25 H_2O;
VI. Ag in AgBr, Zn in $ZnBr_2$ mit 25 H_2O.

	Elektrom. Kraft bei 0° Volt	Strom-wärme Calorien	Chemische Wärme Calorien	Temperatur-coefficient Volt	Secundä Cal gefunden
I.	1,0962	50,526	50,110	+ 0,000 034	— 0,416
II.	0,47643	21,96	16,523	+ 0,000 385	— 5,437
III.	1,0306	47,506	52,17	— 0,000 409	+ 4,66
IV.	1,0171	46,896	49,082	— 0,000 21	+ 2,186
V.	0,9740	44,908	47,147	— 0,000 202	+ 2,239
VI.	0,84095	38,772	39,936	— 0,000 106	+ 1,164

Derselbe[1]) theilte in einer zweiten Abhandlung über die *Elemente* Silber in Silbernitrat gegenüber Blei nitrat respective gegenüber Kupfer in Kupfernitrat mit ebenso wie die vorhin besprochenen die theoretischen setzungen über die Beziehung zwischen dem Ten coefficienten und der secundären Wärme eines Elemente quantitativ als qualitativ bestätigen.

Zwischen W. E. Ayrton und J. Perry[2]) einers O. Lodge[3]) andererseits wurde eine die Ansichten be teien über den *Sitz der elektromotorischen Kraft* zu pri Ausdruck bringende Discussion geführt, welche an eine lung des Letzteren vom vorigen Jahre[4]) anknüpft. G Contacttheorie von Lodge wird folgendes Experiment

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 491. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 51. — [3]) [5] 21, 263. — [4]) JB. f. 1885, 237.

gemacht: die Contactdifferenz von Kupfer bei der Temperatur 16° mit reinem Quecksilber bei 16° wurde gemessen zu 0,308 Volt; Quecksilber bei 16° gab mit Quecksilber bei 26° 0,75 Volt, Quecksilber bei 26° mit Kupfer bei 16° — 1,5 Volt. Wären diese Zahlen die Maſse wirklicher Contact-Potential-Differenzen, so müſste ein Thermoelement, bestehend aus zwei Kupferstäben von 16°, in zwei durch einen mit Quecksilber gefüllten Heber verbundenen Quecksilbergefäſsen, von denen das eine auf 26° erwärmt wird, eine elektromotorische Kraft gleich der Summe der erwähnten Contactkräfte haben, nämlich etwa 1,5 Volt, während in Wirklichkeit eine solche elektromotorische Kraft nicht auftritt. — Beide Parteien nehmen die Resultate der Untersuchung von J. Hopkinson[1]) für sich in Anspruch.

W. Ostwald[2]) drückt O. Lodge (oben) Seine Beistimmung zu dessen Ansicht über den *Ursprung der elektromotorischen Kraft in Volta'schen Zellen* aus und giebt eine Methode an, die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit oder zwischen zwei Flüssigkeiten elektromotorisch zu bestimmen.

J. Brown's[3]) Abhandlung „*Theorie der Volta'schen Wirkung*", in welcher neue Beiträge zur Lösung der Frage nach dem Ursprung der sogenannten *Contactelektricität* gegeben werden, läſst nicht wohl einen kurzen Auszug zu. Brown wird durch Seine Versuchsresultate zu dem Schlusse geführt, daſs die Potentialdifferenz bei zwei sich berührenden Metallen durch die chemische Wirkung einer dünnen Schicht von Gas oder condensirtem Dampf veranlaſst wird, und daſs die beiden Platten und die Flüssigkeitsschicht zwischen denselben als ein galvanisches Element aufzufassen sind.

E. van der Ven[4]) stellte Beobachtungen an über die Art, wie die *elektromotorische Kraft der Kette mit Kupferoxyd* (von Lalande[5]) sich mit der Behandlung ändert.

---

[1]) JB. f. 1885, 237. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 70. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 41. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 116. — [5]) JB. f. 1883, 201.

C. Toscani[1]) folgert aus Versuchen an Zink-Kohlen- Zink-Platinelementen, dafs die für die Strombildung nütz *chemische Wirkung* einer Oberfläche der chemisch activen *trode* dem Quadrate ihres Abstandes von der Mitte der chem inactiven Elektrode umgekehrt proportional sei. Auch bei wendung mehrerer Zinkplatten soll der Antheil einer j Oberfläche an der gemeinsamen Wirkung umgekehrt proporti dem Quadrat ihres Abstandes von der Mitte der Kohlen- Platinelektrode sein.

E. Corminas[2]) untersuchte die *elektromotorischen Kräft* Combination *Natrium-Kohle* mit verschiedenen Flüssigke Die Kohlenelektrode befand sich in einer Thonzelle, gegen w ein um einen Kupferdraht geprefstes Natriumstück drückte. untersuchten Flüssigkeiten waren: $NaOH$, HCl (rauchend), H 30 Vol. mit H_2O 100 Vol., $NaNO_3$ 30 Vol. mit H_2SO_4 10 $KClO_3$ gesättigt, $KClO_3$ 13 Vol. mit H_2SO_4 6 Vol., $KClO_3$ 50 mit HCl 50 Vol., $K_2Cr_2O_7$ 100 Vol. mit H_2SO_4 30 Vol., H rauchend, $KMnO_4$ gesättigt, $KMnO_4$ 100 Vol. mit H_2SO_4 30 $KMnO_4$ 55 Vol. mit H_2SO_4 50 Vol. Die elektromotoris Kräfte ergaben sich gleich, respective 3,0, 3,2, 3,3, 3,3, 3,5, 3,6, 3,8, 3,8, 4,0, 4,5, 4,5 Volts.

E. F. Herroun[3]) führte Messungen der *elektromotori Kraft verschiedener Zinnzellen* aus, bei welchen Zinnplatten ir Lösung eines Zinnsalzes einem Metall in der Lösung eines s Salze gegenübergestellt war. Es ergab sich für die Kette Z Zinksulfat-Zinn-Zinnsulfat 0,519 bis 0,535 Volt, je nach Gehalt der Zinnlösung an freier Schwefelsäure und der O flächenbeschaffenheit der Zinnplatte. Zinn und Kupfer in Lösu ihrer Sulfate gaben 0,058 bis 0,062 Volt; Schwefelsäure statt Zinnsulfats erhöhte die elektromotorische Kraft auf 0,59 Volt. mium und Zinn in den Sulfaten gab 0,335 Volt, Zink und Zi den Chloriden 0,549 Volt, Cadmium und Zinn in den Chlo 0,249 Volt, Zink und Zinn in den Jodiden 0,485 Volt im M

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 239. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 18
[3]) Phil. Mag. [5] **21**, 13.

A. P. Laurie[1]) unterzog die *elektromotorische Kraft* von Zellen, welche Zink in Jodlösung enthielten, einer eingehenden Untersuchung, um die *Verbindungswärme von Zink mit Jod* mit Hülfe derselben zu bestimmen. Die untersuchten Combinationen enthielten einen Zink- und einen Platinstab, resp. einen Zinkstab und einen mit Kupferjodür überzogenen Kupferdraht in wässeriger Lösung von Jodzink, welche freies Jod enthielt. Die Untersuchung führte zu dem vorläufigen Ergebnifs, dafs die elektromotorische Kraft einer solchen Jodzelle mit einer nahezu gesättigten Zinklösung, in welcher der Einflufs der Lösungswärme von Zinkjodid nicht zu Tage tritt, nämlich 1,104 Volt, ziemlich gut übereinstimmt mit demjenigen Werth, welcher aus den calorimetrischen Bestimmungen der Verbindungswärme von Zink und Jod sich berechnet zu 1,085 Volt.

Derselbe[2]) bestimmte die *elektromotorische Kraft* einer Kette *Platin* und *Cadmium* in Jodcadmiumlösung mit einer kleinen Menge Jod, indem Er die Cadmiumplatte von 10,6 qcm Fläche in dem mit einer 90 qcm grofsen Platinfolie belegten Glasgefäfse durch ein Uhrwerk in Rotation versetzte (zwei- bis dreimal in der Secunde), um den Einflufs der Polarisation zu beseitigen. Mit dem Galvanometer gemessen, ergab sich die elektromotorische Kraft gleich 1,076 Volt, während die elektrometrische Messung 1,074 Volt ergab.

In Fortsetzung dieser Untersuchung bestimmte Derselbe[3]) die Aenderungen der *elektromotorischen Kraft* bei wechselnden Mengen von freiem Jod, variabelem Jodcadmiumgehalt u. s. w.

A. P. Laurie[4]) besprach ferner eine Untersuchung von L. Wright[5]) über die *elektromotorische Kraft von Zellen mit Aluminiumelektroden.* Wright hat gefunden, dafs die elektromotorische Kraft dieser Zellen nicht allein von der aus thermochemischen Daten abgeleiteten abweicht, sondern sogar das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Zur Erklärung nimmt Derselbe „thermovoltaische Constante“ zu Hülfe. Laurie bestätigt

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 289. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 409. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 700. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 213. — [5]) JB. f. 1885, 238 ff.

die Richtigkeit der Beobachtung, erklärt dieselbe aber durch d Bildung von Oxydschichten auf der Aluminiumplatte.

S. Pagliani[1]) leitete aus einer Reihe von Messungen de *elektromotorischen Kräfte beim Contact von Flüssigkeiten*, in welch gleiche, sorgfältig gereinigte Platindrähte tauchen, zunächst di Schlufsfolgerung ab, dafs zwischen den Elektroden und de Flüssigkeiten keine elektromotorische Kraft vorhanden sei, da also nur der Contact der Flüssigkeiten die Quelle des Strom bilde. — Aus den Resultaten der Untersuchung ist hervorzuhebe dafs sich für die Richtung der Ströme keine allgemeine Reg geben läfst; zwischen den *Sulfaten* von K, Na, Li, Mg, Cd, Zn un Cu geht der Strom vom ersten zum letzten. Mit wachsend Concentrationsdifferenz nimmt die elektromotorische Kraft z Bei Combinationen von Sulfaten mit concentrirten Lösunge von *Schwefelsäure* wächst sie mit der Verdünnung der letztere bei verdünnten Lösungen der Säure nimmt sie mit Verdünnu der Salzlösung ab u. s. w. — Bei geeigneten Concentration würde zwischen den Lösungen der Sulfate von K, Na, Li, Mg, N Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Al der Strom im Element von jede Salz zum folgenden gehen.

W. E. Case[2]) giebt unter dem Titel: „ein neues Mittel, u *Wärme* in *elektrische Energie* zu verwandeln“ Nachricht v einem *Element*, welches bei gewöhnlicher Temperatur kei elektromotorische Kraft besitzt, aber bei der Erwärmung ein Strom von steigender Kraft liefert. Dasselbe gründet sich auf d chemische Thatsache, dafs aus einem Gemisch der Lösungen v *Chromchlorid* und *Zinnchlorid* metallisches Zinn niederfällt, al bei Erhitzung des Gemisches bis zum Siedepunkte wieder gel wird. Entsprechend diesem Vorgange fand Case, dafs die Ze Zinn, Chromchloridlösung, Platin oder Kohle elektromotoris wirkt in um so höherem Grade, je stärker sie erwärmt wi Die höchste beobachtete *elektromotorische Kraft*, bei ei dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur, w 0,2607 Volt.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 710. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 345.

Th. Grofs[1]) giebt eine ausführliche Darlegung Seiner Versuche, eine neue Entstehungsweise *galvanischer Ströme durch Magnetismus* betreffend, über welche bereits berichtet wurde[2]).

In einer Fortsetzung Seiner[3]) Untersuchungen über *Concentrationsströme* hat J. Moser[4]) sich über die *elektromotorische Verdünnungsconstante* von *Salzlösungen* verbreitet, ausgehend von der Aufgabe zu erforschen, ob, wie die Wanderung der *Jonen* selbst, nicht auch der Concentrationsstrom sich charakterisiren lasse: 1) Durch eine Constante für jedes Salz und 2) durch eine solche für jedes Jon. Der Theorie gemäfs zeigte sich, dafs die gleiche elektromotorische Kraft in den Lösungen entstand, wenn die Verdünnung einer Salzlösung an der Anode doppelt so stark wie an der Kathode genommen wurde, und nannte Er somit die derart sich ergebende Constante die elektromotorische Verdünnungsconstante eines *Salzes*. Zu ihrer Bestimmung bei einer Reihe von Salzen ergaben sich allerdings Schwierigkeiten, wesentlich darin bestehend, dafs nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben müssen, sondern auch die Lösungen sich nicht zersetzen dürfen, noch auch keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden darf. Gute Resultate lieferten folgende Salze, für welche die Constanten in Millivolt beigefügt sind: *essigsaures Blei* (2,6), *salpetersaures Blei* (8,3); *essigsaures Zink* (5,9), *salpetersaures Zink* (11,6). Diese Zahlen zeigen aber unter sich, sofern man die Werthe für essigsaures resp. salpetersaures Salz des verschiedenen Metalls als auch für das gleiche Metall diejenigen des Essigsäure- resp. Salpetersäurerestes vergleicht, die resp. constanten Differenzen [illegible] (für Metall), 5,7 (für Säurerest) in Millivolt; wodurch es wahrscheinlich wird, dafs nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem Jon eine elektromotorische Verdünnungsconstante zukommt. — Aus theoretischen Betrachtungen folgerte Er ferner, dafs die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten* eines Salzes ohne und die Ueberführungszahl sich zu einander verhalten, wie die

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1373. — [2]) *JB. f. 1885, 247.* — [3]) JB. 1885, 246. — [4]) *Monatsh. Chem. 7, 273.*

molekulare Leitungsfähigkeit des Anions zur Summe der molekularen Leitungsfähigkeiten beider *Jonen*.

Kalischer[1]) theilte gelegentlich eines Vortrages über die *Selenzellen* mit, dafs das Selen in der für die elektromotorische Lichtwirkung erforderlichen Modification am besten erhalten wird, wenn man dasselbe kurze Zeit auf ca. 190° erwärmt und dann abkühlt, so dass der Procefs, durch welchen das Selen in die krystallinische Form übergeführt wird, ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt.

F. Streintz und E. Aulinger[2]) veröffentlichten in einer Abhandlung über die *galvanische Polarisation des Bleies* Experimentaluntersuchungen über die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt. Nach verschiedenen Methoden wurde jede Accumulatorplatte getrennt mit einer neutralen Platte verglichen, und so ergab sich zunächst, dafs die Potentialdifferenz zwischen Zink und an der Luft oxydirtem Blei in concentrirter Zinkvitriollösung resp. in verdünnter Schwefelsäure 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, während blankes Blei nur 0,45 Volt giebt, woraus erhellt, dafs durch Oxydation die Potentialdifferenz bedeutend erhöht wird. — Ferner wurde die Potentialdifferenz zwischen Zink und einer mit Wasserstoff beladenen Bleiplatte bei geschlossenem Strom zu — 0,29 Volt bestimmt, während beim Oeffnen der Kette das Elektrometer sogleich + 0,45 Volt zeigte. Hieraus ist zu schliefsen, dafs der durch Elektrolyse abgeschiedene *Wasserstoff* nur so lange elektromotorisch wirkt, als er erneuert wird. Bei Unterbrechung der Elektrolyse hört die Polarisation auf und die Bleiplatte verhält sich wie eine auf mechanischem Wege von Oxyd gereinigte; in den Accumulatoren besteht somit der Einfluss des Wasserstoffes einzig in der Desoxydation der *Blei*platte. — Während der Entladung eines Accumulators nach Planté, welcher 30 Minuten lang formirt wurde, war die Potentialdifferenz einer Zinkplatte in Zinkvitriollösung gegen die superoxydirte Bleiplatte 2,70 Volt und dieser Werth

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 850 (Ausz.). — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 178.

wurde nicht erheblich verringert, während die mit Wasserstoff bedeckte Elektrode nur wenige Minuten die Potentialdifferenz von 0,45 Volt zeigte und dann sprungweise einen sehr hohen Werth (von über 2 Volt) erreichte. Der schnelle Verfall des Accumulators von 2,25 Volt bis zu 0,55 Volt nach fünf Minuten rührt demnach nicht von einer Desoxydation der Superoxydplatte, sondern von der schnellen Oxydation der Wasserstoffplatte her.

L. Graetz [1]) wurde durch die Ueberlegung, dafs starke Druckkräfte die Energie der Molekularbewegung in festen Körpern in derselben Weise erhöhen werden, wie starke Temperaturerhöhungen, zu einer Untersuchung der *Leitungsfähigkeit von festen Salzen unter hohem Druck* veranlafst. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einen Hohlcylinder aus Gufsstahl gefüllt und durch einen Prefsstempel unter Anwendung einer starken Schraubenpresse zusammengedrückt. Die Untersuchung, welche sich auf Jodsilber, Chlorsilber, Bromsilber, Chlorblei, Bromblei und Jodblei bezog und bis zu 4000 Atmosphären Druck ging, zeigte, dafs die Vermuthung richtig war und dafs beispielsweise *Jodsilber* durch den Maximaldruck dieselbe Leitungsfähigkeit erlangt, wie durch eine Temperaturerhöhung auf 134 bis 138°.

Th. Andrews [2]) hat im Anschlufs an eine frühere Arbeit [3]) Versuche angestellt über den *Widerstand geschmolzener Haloide beim Erstarren*, verglichen mit dem einiger anderer Körper und von Glas. Aus denselben ergiebt sich, dafs die Haloidsalze unter ihren Schmelzpunkten den Strom nicht leiten, während einige andere untersuchte Salze, nämlich K_2CO_3, KNO_3, $KClO_3$ und $KHSO_4$, sowie bleifreies Glas noch bis zu verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen Leitungsvermögen zeigen. Doch nahm die Leitungsfähigkeit allmählich während der Abkühlung ab.

E. Bouty [4]) bestimmte die elektrische *Leitungsfähigkeit des Chlorkaliums* nach der elektrometrischen Methode, welche von ihm der Kohlrausch'schen und Paalzow'schen vorgezogen

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 314. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 503. — [3]) JB. f. 1885, 246. — [4]) Compt. rend. 102, 1097.

wird[1]). — Zwischen 0° und 30° läfst sich der Widerstand durch die Formel $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$ ausdrücken. Die folgende Tabelle giebt die Coefficienten α und den relativen Molekularwiderstand ϱ_0 im Verhältniss zu dem der Normallösung an bei verschiedenen Concentrationen; n bedeutet die Zahl der in 1 Liter gelösten äquivalenten Salzmengen:

$n =$	3	2	1	0,5	0,2	0,1	0,01	0,001
$r_0 =$	5,172	7,785	15,415	30,49	72,23	141,0	1325	12697
$\varrho_0 =$	1,007	1,010	1,000	0,989	0,937	0,915	0,860	0,824
$10^4 \alpha =$	230	259	291	302	326	327	333	333

Es zeigt sich also, dafs ϱ_0 bis zu $n = 0,5$ abwärts nahezu constant bleibt, während α bis zu einem constanten Werth mit zunehmender Verdünnung steigt.

E. Bouty[2]) gelangt bezüglich des *Gesetzes der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen mittlerer Concentration* zu denselben Anschauungen, welchen F. Kohlrausch[3]) im vorigen Jahre Ausdruck gegeben hat, hält aber Diesem gegenüber die Gültigkeit Seines „Aequivalent-Gesetzes“[4]) für alle Concentrationsgrade aufrecht, die Nichtübereinstimmung der Beobachtungsresultate auf die geringere Zuverlässigkeit der Kohlrausch'schen Messungsmethode bei starken Verdünnungen zurückführend. — In der Formel für den Widerstand einer Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 6 und 20° $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$ nähert sich der Coefficient α für alle Salze mit wachsender Verdünnung dem Werthe 0,0333. — Das Verhältnifs R_0 des molekularen Widerstandes einer Salzlösung demjenigen einer Chlorkaliumlösung vom gleichen Gehalt m an Salzmolekülen per Liter der Lösung nähert sich der Eins, wenn m bis zu Null abnimmt. — R_0 läfst sich als Function der Molekülzahl darstellen durch die Formel $R_0 = 1 + Am^{1/3}$, in welcher A von der Natur des Salzes abhängt. — Für A ergab sich bei:

$ZnSO_4$	$Pb(NO_3)_2$	K_2SO_4	KNO_3
2,959	1,116	0,359	0,240.

[1]) JB. f. 1885, 260. — [2]) Compt. rend. 102, 1372. — [3]) JB. f. 1885, 271 ff. — [4]) JB. f. 1884, 262.

Des Weiteren leitet Bouty mit Hülfe der von Kohlrausch aufgestellten Beziehung zwischen dem Molekülabstand und der Molekülzahl den Satz ab: Der Ueberschufs des specifischen Widerstandes eines *Salzes* über seinen Grenzwerth ist nahezu dem mittleren *Molekülabstande* umgekehrt proportional.

W. Ostwald[1]) veröffentlichte unter dem Titel: *Elektrochemische Untersuchungen* einen Auszug aus einem gröfseren Werke, welches seine schon ausführlich besprochenen Untersuchungen[2]) über den Zusammenhang zwischen der Leitungsfähigkeit und der chemischen Constitution u. s. w. zusammenfafst.

Derselbe[3]) fafst die Hauptergebnisse einer Untersuchung über die *elektrische Leitungsfähigkeit der Basen*, welche die Fortsetzung Seiner Untersuchungen[4]) über den zunächst an den Säuren studirten Zusammenhang zwischen der chemischen Wirkungsfähigkeit und dem Leitungswiderstand bildet, in folgenden Worten zusammen: 1) Für die Basen gilt dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit derselben Constanten wie für die Säuren. 2) Die Basen üben ihre Wirkungen nach Mafsgabe eines individuellen *Affinitätscoefficienten* aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahe proportional ist. 3) Der Grenzwerth, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10 Proc. des Betrages aufweisen. — Bei *Kali-* und *Natron*laugen zeigte sich, dafs zwar mit zunehmender Verdünnung die molekulare Leitungsfähigkeit bis zu einem Maximum ansteigt, dafs aber keineswegs, wie F. Kohlrausch[5]) behauptet hatte, die Grenzwerthe gleich sind. Dasselbe zeigt sich bei *Lithion* und *Thalliumhydroxyd*, welches letztere sich dem Kali nähert. Der Grenzwerth nimmt gleichzeitig mit dem Atomgewicht zu und ab. — Die Leitungsfähigkeit der Hydroxyde der zweiwerthigen Erdalkalimetalle *(Kalk, Strontian, Baryt)* kommt derjenigen der Alkalien sehr nahe, wenn man sie auf das Aequivalent bezieht. — Das Verdünnungsgesetz, nach welchem $tang\ m = (v/v_0)^{0,4124}$

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 104. — [2]) JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 352. — [4]) JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269, 273 ff. — [5]) JB. f. 1885, 271.

ist, worin *m* das auf das Maximum bezogene molekulare Leitungsvermögen, *v* die veränderliche Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel), v_0 diejenige Verdünnung bedeutet, bei welcher das molekulare Leitungsvermögen die Hälfte des Maximalwerthes besitzt, wurde zunächst für *Ammoniak* geprüft und sowohl für dieses als auch für seine Substitutionsderivate und andere Basen gültig befunden. — Eine Mittheilung der Zahlenangaben wird überflüssig sein; aus den allgemeineren Resultaten werde hervorgehoben, dafs die gröfsere *Leitungsfähigkeit* einer stärkeren *Basicität* entspricht. So steigen die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch den Eintritt des Methyls. *Aethylamin* ist noch etwas stärker basisch als *Methylamin; Propylamin* und *Amylamin* stimmen sehr nahe überein, während *Isobutylamin* etwas schwächer ist. Alle drei sind etwas schwächer als *Aethylamin*. *Allylamin* zeigt sich wenig stärker als Ammoniak. — Bezüglich der weiterhin untersuchten Substanzen: von zweifach substituirten Ammoniakderivaten *Dimethyl-* und *Diäthylamin*, dann *Trimethyl-* und *Triäthylamin*, *Tetraäthylammoniumhydroxyd* u. s. w. mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — Die untersuchten Basen zerfallen in zwei Gruppen, einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andererseits die Hydroxyde. Uebergangsglieder haben sich nicht gezeigt. Das *Guanidin*, welches einigermafsen den Uebergang vermittelt, steht den Hydroxyden viel näher, als den substituirten Ammoniaken.

H. E. Armstrong [1]) discutirte in einer Abhandlung über die *elektrolytische Leitung im Zusammenhang mit der molekularen Zusammensetzung*, der Werthigkeit und der Natur der chemischen Veränderung lediglich die über diesen Gegenstand von Clausius, Hittorf, F. Kohlrausch u. A. aufgestellten Theorien und einige neuere elektrolytische Untersuchungen, um dieselben mit Seinen theoretisch-chemischen Vorstellungen [2]) in Einklang zu bringen. Mit Hittorf übereinstimmend werden alle Elektrolyte als Salze erklärt, indem in Bezug auf Elektricitätsleitung vier Gruppen von

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 268; Chem. News 53, 229, 241, 253. — [2]) Siehe die JB. f. 1885, 5 erwähnte Abhandlung.

Körpern unterschieden werden: a) Metalle, b) einfache Elektrolyte, wie Chlorsilber etc., c) Pseudo-Diëlektrica, wie Wasser, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure u. s. w., deren Mischungen oft leiten, d) Diëlektrica. Die Theorie von Clausius findet Armstrong im Widerspruch mit der Thatsache, dafs *Kupfersulfür*, *Schwefelsilber* und *Jodsilber* im festen Zustande elektrolysirt werden. Kohlrausch's Erklärung [1]) der Leitungsfähigkeit von Mischungen, deren Componenten Nichtleiter sind, soll ebenfalls untriftig sein. Des Ferneren werden die Beiträge von Ostwald [2]), Bouty [3]), Arrhenius [4]), W. Kohlrausch [5]) zu der im Titel der Abhandlung bezeichneten Frage der Besprechung unterzogen.

C. Heim [6]) studirte den Verlauf des *Leitungswiderstandes übersättigter Salzlösungen* (Zinksulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Calciumchlorid). Er fand, dafs bei keiner der untersuchten Salzlösungen eine plötzliche Aenderung des specifischen Widerstandes eintritt, wenn sie in den übersättigten Zustand übergeht, und bringt diese Thatsache damit in Zusammenhang, dafs die Constitution der in Lösung befindlichen Moleküle stets die gleiche bleibt, so lange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet.

E. Klein [7]) studirte das *elektrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen*, um die Frage zu entscheiden, ob die in älteren Untersuchungen vielfach constatirte Dissociation der Doppelsalze in Lösung eine partielle oder totale ist. Zur Untersuchung kamen die Salze $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4, KCl und $NaCl$ mit ihren Doppelsalzen und Gemischen; die angewandte Methode war die von Kohlrausch mit Wechselströmen. Aus den zahlreichen Tabellen, welche über die Resultate Rechenschaft ablegen, werden folgende Schlüsse gezogen: Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfäsigkeit des Gemisches in verdünnteren *Lösungen* nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze,

---

[1]) JB. f. 1876, 515 ff.; f. 1885, 271 ff. — [2]) JB. f. 1884, 284; f. 1885, 39 ff. — [3]) JB. f. 1884, 262 ff. — [4]) JB. f. 1885, 260. — [5]) JB. f. 1882, 51 f. — [6]) Ann. Phys. [2] 27, 643. — [7]) Ann. Phys. [2] 27, 151.

deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist. U gekehrt läfst sich aus der Leitungsfähigkeit des Gemisches a die zwei Salze schliefsen, die sich hauptsächlich in der Lösu befinden. — Das Leitungsvermögen ist in verdünnten Lösung immer noch etwas kleiner als das arithmetische Mittel, in co centrirteren merklich kleiner; die Depression ist ungefähr d *Molekülzahl* proportional. — Die Doppelsalze sind in verdünnt Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger z setzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung. Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

E. Bouty[1]) hat Untersuchungen über die *Leitungsfäh keit von Mischungen neutraler Salzlösungen* angestellt, name lich mit Rücksicht auf die Frage, ob der specifische Molekul widerstand der Mischung sich aus dem der Componenten na der Formel $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \cdot \cdot \cdot \cdot$ bestimmen lasse. F Mischungen von *Bleinitrat* und *Kaliumnitrat* fand sich diese Reg bestätigt, wobei der Widerstand einer Lösung mit $m = 0,1$ Aeq. 1 Liter für $Pb(NO_3)_2$ 1,462, für KNO_3 1,133 ist. Für Mischung von *Kalium-* und *Zinksulfat* ergab sich der beobachtete Wid stand kleiner als der berechnete, wenn die Lösungen concentrir waren ($m = 1$ resp. $m = 1$ für die eine, $m = 2$ für die and Lösung). Die Abweichung von der Berechnung wird kleiner verdünnteren Lösungen, bleibt aber merklich, so dafs das V handensein einer kleinen Menge eines Doppelsalzes auch großen Verdünnungen vermuthet werden mufs. — Mischt m Salze mit Säuren und Basen, so läfst sich aus den Widerstan beobachtungen die Umsetzung zwischen denselben ableiten.

G. Foussereau[2]) fand, dafs eine langsame *Zersetzung Chloriden durch das Wasser* in stark verdünnten Lösungen e geleitet wird, wodurch sich das Leitungsvermögen der Lösungen v ändert. Zunächst wurde *Eisenchlorid* untersucht, dessen Lösung s bei 100° schnell zersetzt, während die Umwandlung bei gewöhnlic Temperatur langsam vor sich geht und sich einer Grenze näh

---

[1]) Compt. rend. 103, 39. — [2]) Compt. rend. 103, 42, 248.

'reiwerdens von Salzsäure vermindert sich dabei der Mit Salzsäure gemischte Lösungen erhalten dagegen rößeren Widerstand, da das gebildete Oxyd sich mit rbindet. — In derselben Weise wie beim Eisenchlorid auch bei *Chloraluminium*, *Chlormagnesium*, *Chlor-* d *Chlornatrium* langsame Zersetzungen durch die les Widerstandes nachweisen. Bei *Platinchlorid* und welche durch das Licht zersetzt werden, nimmt eben- derstand ab.

pl [1]) erörterte ein Verfahren zur elektrometrischen des Maximums der *Polarisation*.

n [2]) behandelte in einer Arbeit über die *galvanische* in Elektrolyten die Frage, ob die elektromotorische 'olarisation der *Zersetzungswärme* des Elektrolyten gehe oder ob sie nicht vielmehr, worauf die ıeerzeugung an den Elektroden hinweise, größer sei, ortionalität entspricht. Dem entsprechend verglich us Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der abgeleiteten Wärmetönungen mit den Zersetzungs- Elektrolyten nach Thomsen [3]). In der nachfolgenden st die elektromotorische Kraft der Polarisation für Elektrolyten zwischen Platinplatten angegeben auf ıngestellten Versuche.

I.

ınz	Polarisation Volt	Substanz	Polarisation Volt
. . . . .	1,660	$Ag(NO_3)_2$	1,220
. . . . .	2,715	$Pb(NO_3)_2$	2,143
. . . . .	2,364	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043
. . . . .	1,511	H_2SO_4	2,388
. . . .	2,624	Na_2SO_4	3,130
. . . . .	1,636	K_2SO_4	3,118

hys. [2] **27**, 187. — [2]) Ann. Phys. [2] **28**, 498. — [3]) In dessen :hen, JB. f. 1885, 181 erwähnten Untersuchungen.

Tabelle II. enthält die Vergleichung der Wärmetönungen; in der zweiten Columne sind einige von Favre durch calorimetrische Versuche gefundene Werthe angegeben.

II.

Substanz	Wärmetönung nach		Zersetzungswärme nach Thomsen	Secundäre Wärme
	Jahn	Favre		
	cal.	cal.	cal.	cal.
$Cu SO_4$	76,51	76,06	55,96	20,55
$Zn SO_4$	125,14	132,98	106,09	19,05
$Cd SO_4$	108,96	108,94	89,88	19,08
$Cu (C_2 H_3 O_2)_2$	69,65	—	50,34	19,31
$Zn (C_2 H_3 O_2)_2$	120,95	—	100,71	20,24
$Cu (N O_3)_2$	75,41	75,54	52,41	23,00
$Ag (N O_3)_2$	56,23	—	16,78	39,45
$Pb (N O_3)_2$	98,78	—	68,07	30,71
$Pb (C_2 H_3 O_2)_2$	94,17	—	65,77	28,40
$H_2 SO_4$	110,07	109,48	68,36	41,71
$Na_2 SO_4$	144,27	—	68,36	75,91
$K_2 SO_4$	143,72	—	68,36	74,36

Ferner werden eine Reihe von Bestimmungen der Aenderung der Polarisation mit der Temperatur mitgetheilt.

C. Fromme[1]) studirte die durch schwache elektromotorische Kräfte hervorgebrachten *Polarisationserscheinungen* an Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure. Zur Messung der Polarisation diente die Methode von Fuchs, bei welcher der polarisirende Strom nicht unterbrochen wird und eine mit dem einen Quadrantenpaare des Elektrometers verbundene Hülfselektrode hinter die zu untersuchende polarisirte Elektrode, welche mit dem anderen zur Erde abgeleiteten Quadrantenpaare verbunden ist, eingeschaltet wird. — Die vorliegenden Mittheilungen betreffen die Versuchsanordnung und das Entstehen der Polarisa-

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 497.

ionen, den Einflufs des Schliefsungswiderstandes auf die Gröfse er Polarisationen, den Einflufs einer vorhergegangenen Polarirung, die Abhängigkeit von der verhältnifsmäfsigen Gröfse der lektroden, das Verschwinden der Polarisationen und den Einufs einer vorhergegangenen Sauerstoff-Polarisation u. s. w. Die esultate sind durch zahlreiche Tabellen veranschaulicht; die llgemeinen Schlufsfolgerungen, welche sich aus ihnen ziehen ssen, sollen erst später mit Versuchen über die Polarisation on Gold- und Palladiumelektroden veröffentlicht werden.

G. Gore[1]) beschreibt in Fortsetzung früherer Unterchungen[2]) einen Versuch, die Wirklichkeit des von Ihm behaupteten *Oberflächenwiderstandes in elektrolytischen Zellen* nachuweisen. Er machte dabei von der Schlufsfolgerung Gebrauch, afs mit einem Leitungswiderstande eine *Wärme*entwickelung erbunden sei, und suchte deshalb eine an den Berührungsächen zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit auftretende Wärme sinnfällig aufzuzeigen. Zu diesem Zwecke benutzte Er ine dünne Platinflasche als Anode, welche durch einen durchohrten Kautschukstopfen geschlossen wurde. In die Durchohrung des Stopfens wurde eine enge, horizontal umgebogene Glasröhre eingeführt, in welcher sich ein Wassertropfen befand, m die Flasche abzuschliefsen und durch seine Verschiebung ine Wärmeänderung der in der Flasche befindlichen Luft anuzeigen. Verschiedene Versuche ergaben eine solche Wärmeänderung, welche von der Natur der elektrolytischen Lösungen abhängig ist.

Derselbe[3]) stellte ferner eine Reihe von Experimenten an, m die Beziehungen des *Oberflächenwiderstandes* zu anderen lektrischen Phänomenen, insbesondere zu *thermoelektrischen* Strömen, aufzuklären. Bekanntlich erhält man einen Thermotrom, wenn die Berührungsfläche einer Elektrode mit einer zeretzbaren Flüssigkeit erwärmt wird. Gore fand, dafs der Oberächenwiderstand solcher thermoelektrischen *Elemente* sehr stark

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 130. — [2]) JB. f. 1885, 281. — [3]) Phil. Mag. [5] , 145.

abnimmt, wenn die Temperatur einer Elektrode steigt. De Versuch wurde mit verdünnter Salpetersäure und mit Schwefel säure angestellt; bei ersterem Elektrolyten war die Abnahm viel grösser als bei letzterem. In galvanischen Elementen zeige sich ähnliche Erscheinungen. Aus Versuchen mit metallische Thermoelementen folgerte Gore, dafs an den Löthstellen de Oberflächenwiderstand verschwindend klein sei.

Derselbe[1]) stellte bei weiteren Versuchen über den *Ober flächenwiderstand* eine *Gold*platte und eine *Nickel*platte in eine Cyankaliumlösung einander gegenüber, und führte in derselbe Weise wie bei der Wheatstone'schen Brücke einen Strom vo einer Verzweigungsstelle in entgegengesetzter Richtung durch die selben, wobei die Verzweigung von einer in der Mitte zwische den beiden Elektroden befindlichen Nickelplatte ausging. E fand keine Potentialdifferenz in der elektrolytischen Zelle stat gleichwohl waren die Widerstände in beiden Zweigen ungleic Um sie gleich zu machen, mufsten 43 Ohm bei der Goldplatt eingeschaltet werden, wenn die Endplatten als Anoden diente dagegen 280 Ohm bei der Nickelplatte, wenn sie als Kathode dienten. Versuche mit anderen Metallen und Lösungen gabe analoge Resultate.

Derselbe[2]) macht ferner eine vorläufige Mittheilung üb eine Untersuchung, betreffend die Abhängigkeit des *Uebergang widerstandes* von der chemischen Natur der *Elektrolyte*. U gefähr 70 Lösungen von Säuren und Salzen wurden zwische den verschiedensten Elektroden zersetzt und die Gröfse sowo des totalen Uebergangswiderstandes, als auch die von der Katho und der Anode herrührenden Beiträge zu demselben wurd gemessen. Aus den erhaltenen Resultaten leitet Gore e Gesetz ab, nach welchem für die untersuchten Substanzen d Uebergangswiderstand dem *Atomgewicht* des elektropositiven s wohl als des elektronegativen Bestandtheils des Elektrolyten u gekehrt proportional ist. Da er sehr stark mit der Corrosion d

---

[1]) Phil. Mag. [5] **21**, 249. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 380; Che News 53, 266.

Elektroden abnimmt, wird vermuthet, dafs er in engerem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung stehe, und dafs die Corrosion Folge, nicht Ursache desselben sei.

G. Chicandard[1]) theilt einen Auszug aus einer Abhandlung von G. Guimaraes in Coimbra über die *Theorie der Elektrolyse* mit. Letzterer betrachtet die chemischen *Atome* als Aggregate von Elementaratomen, welche unter einander gleich sind und dieselbe lebendige Kraft besitzen. Von diesen Anschauungen ausgehend, werden a priori einige Schlufsfolgerungen über die Elektrolyse gezogen.

Der Bericht von O. Lodge[2]), die von der British Association angeregte Discussion über *Elektrolyse* betreffend, enthält Versuchsreihen von S. Bidwell, aus welchen hervorgeht, dafs zwischen der Diathermansie und Leitungsfähigkeit von *Salzlösungen* keine Beziehung besteht. Ferner wird über Versuche von S. Arrhenius berichtet, nach denen ein Zusatz von Gelatine zu *Salzlösungen* keinen Einflufs auf die Elektrolyse und die Leitungsfähigkeit hat. Die ebenfalls zur Discussion gestellte Theorie der Elektrolyse von S. Arrhenius haben wir bereits besprochen[3]).

J. W. Giltay[4]) theilte Versuche über *Wasserzersetzung mit einer dynamoelektrischen Maschine* für Handbetrieb mit. Wurde das Voltameter mit der kleinen dickdrähtigen Gramme-Maschine verbunden, so konnte die Klemmenspannung nicht auf die zur Wasserzersetzung erforderliche Höhe gebracht werden; die Zersetzung wurde aber bald eingeleitet, wenn die Klemmen noch durch eine Nebenschliefsung von einigen Ohm verbunden wurden. Die Erklärung dieser Erscheinung überschreitet die unserer Berichterstattung gezogenen Grenzen.

H. Mc Leod[5]) theilte Studien über die *Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure* mit, eine Menge Details, besonders die Bildung von Sanerstoff und Ozon betreffend, in umfangreichen Tabellen niederlegend. Es ist nicht möglich, denselben allgemeine Resultate zu entnehmen.

---

[1]) Monit. scientif. [3] 16, 552. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 633. — [3]) 1885, 260 ff. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 435. — [5]) *Chem. Soc. J.*

E. Semmola[1]) beobachtete an einer Zwischenelektrode
Platin, deren Enden den Elektroden eines Voltameters mit
gesäuertem Wasser gegenüberstanden, Gasentwickelungen
genügender Stärke eines durch das Voltameter gesandten Stro
Wenn man statt Platin leicht oxydirbare Metalle anwendet,
die Erscheinung noch lebhafter auf. Semmola bezeichnet
selbe als *secundäre Elektrolyse.*

A. Irving[2]) erhielt bei der Zersetzung eines Gemisches
*Kochsalz*lösung und sehr starker *Ammoniak*lösung zwisc
Kohlenelektroden im Hofmann'schen Voltameter lebhafte
wickelung von Stickstoff und Wasserstoff an den Elektroden,
bei das Volumen des letzteren dreimal so grofs ist als das
Stickstoffs. Der *secundäre elektrolytische Process* soll nach fol
den Gleichungen geschehen: am negativen Pole 6 Na + 6
= 6 NaOH + 3 H_2; am positiven 6 Cl + 2 H_3N = 6 HCl +
Der eigentliche Elektrolyt wäre also die Kochsalzlösung.

D. Tommasi[3]) fand bei der *Elektrolyse von Kaliumchl*
zwischen einer Kathode von Platin und einer Anode von
eine Reduction des Chlorates durch secundäre Einwirkung
Zinks nach den Formeln $KClO_3$ + 3 Zn = KCl + 3 Z
3 ZnO + 3 H_2SO_4 = 3 $ZnSO_4$ + 3 H_2O. Die sehr verdü
Lösung war durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert
Kaliumperchlorat, in angesäuertem Wasser gelöst, wird
reducirt, während es ohne Anwesenheit freier Säure in Ue
chlorsäure und Kalium gespalten wird. — Ein weiterer Ver
betrifft die Elektrolyse von *Chloralhydrat.*

Die Untersuchung von F. Smyth und W. S. Hoskins
über die *Elektrolyse von Molybdänlösungen* ist auch in den C
News abgedruckt worden[5]).

H. Moissan[6]) zersetzte in einer U-förmigen Platinr
zwischen einem Platinstab als negativem Pol und einem posit
Pol aus einer 10 Proc. Iridium enthaltenden Legirung *wa*
freie Flufssäure und *Fluorwasserstoff-Fluorkalium.* Dabei er

[1]) Compt. rend. **102**, 1059. — [2]) Chem. News **54**, 16. — [3]) Bull
chim. [2] **45**, 145. — [4]) JB. f. 1885, 286. — [5]) Chem. News **53**, 27
[6]) Compt. rend. **102**, 1543; **103**, 202, 256, 850; Chem. News **54**, 36, 5

Er an der positiven Elektrode ein farbloses Gas, das als Fluor erwiesen wurde. Es ist sehr activ, verbindet sich mit Quecksilber zu gelbem Quecksilberfluorür, entwickelt Ozon aus Wasser, bildet mit Phosphor unter Entzündung desselben Fluorüre; es verbrennt krystallisirtes Silicium schon in der Kälte; auch Bor, Arsen, Antimon, Schwefel, Jod verbrennen darin, während die Metalle weniger stark angegriffen werden. Leitet man das Gas, nachdem man es zur Befreiung von mitgerissener Flufssäure über trockenes Fluorkalium hat gehen lassen, in eine Platinröhre mit rothglühendem Eisen, so wird es ganz absorbirt und bildet Eisenfluorid, dessen Menge dem am negativen Pole frei gewordenen Wasserstoff äquivalent ist.

P. Grützner[1]) theilte einige Beobachtungen über *elektrolytische Wirkungen von Inductionsströmen* mit. Zur Untersuchung verwandte Derselbe feuchtes *Jodkalium*stärkepapier, das auf einer langsam rotirenden Trommel aufgespannt war und auf welchem die Enden der secundären Spirale eines du Bois'schen Schlittenapparates ruhten. Dabei erhielt Er zwei Reihen von punktförmigen Jodflecken, welche alterniren und den Anoden des Oeffnungs- respective des Schliefsungsstromes entsprechen. Aus deren Stärke konnte auf die relative Stärke der Wechselströme geschlossen werden.

A. Renard[2]) studirte im Anschlufs an eine frühere Untersuchung[3]) die *Elektrolyse verschiedener Salze* bei verschiedenen Temperaturen, Concentrationen und Abständen der Elektroden. Bezüglich der Menge des niedergeschlagenen Metalles wurde gefunden, dafs dieselbe proportional der Temperatur der Lösung nach der Formel $P_t = P_0 (1 + Kt)$ wächst, wobei K mit der Verdünnung wächst bis zu einem Maximalwerth, der ungefähr 0,052 beträgt. — Wenn der Abstand der Elektroden jedesmal verdoppelt wird, nimmt die niedergeschlagene Menge in geometrischer Progression ab, bis die Distanz der Elektroden 0,32 m beträgt; von da ab schneller. — Bei identischen Elektroden verschiedener

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 249. — [2]) Compt. rend. 102, 361. — [3]) JB. f. 1885, 282.

Gröfse ist die niedergeschlagene Menge der Quadratwurzel au dem Flächeninhalt derselben proportional.

J. Habermann[1]) hat früher[2]) organische Substanzen i wässeriger Lösung elektrolysirt und schliefst jetzt daran weiter Untersuchungen über die *Elektrolyse organischer Substanzen*. Au einem Gemisch von wasserfreiem *Aethylalkohol* mit wechselnde Mengen von Schwefelsäure schied sich an der negativen Platin elektrode Wasserstoff aus, während an der positiven Elektrod kein Gas auftrat und in der elektrolysirten Flüssigkeit nebe unverändertem Alkohol hauptsächlich *Acetaldehyd* und bei lang fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Sub stanz neben *Aethylschwefelsäure* sich vorfand. Wurde ei Gemisch von Aethylalkohol mit Natriumäthylat (erhalten durc Auflösen von Natriumstückchen in Alkohol) elektrolysirt, so ent hielt der Rückstand Aldehydharz, sowohl in Aether und Alkoh lösliches als unlösliches, neben *Zimmtaldehyd*. — Ferner wurd Alkohol mit *Kaliumacetat* untersucht. An beiden Elektrode fanden sich Krystalle, die sich als *äthylkohlensaures Kali* charak terisirten. Daneben wurde Aethan gebildet. — *Methylalkoho* sowie *Propyl-* und *Butylalkohol* wurden ebenfalls als Lösung mittel für Kaliumacetat benutzt; der Verlauf der Elektrolyse i in allen Fällen ähnlich.

A. Bartoli und G. Papasogli[3]) bemerkten gegenüb Millot[4]), welcher bei der *Elektrolyse einer ammoniakalisch Lösung* keine Mellithsäure oder deren Derivate erhalten hat dafs Er unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet hab müsse als Sie[4]). Wird die Ammoniaklösung, um sie besser leite zu machen, mit Kochsalz versetzt, so bildet sich immer *Mellog* und Mellithsäure.

Die Mittheilungen Derselben[5]) über die *Bildung v Mellogen durch Elektrosynthese* sind früher besprochen worden

A. Millot[7]) hat indessen Seine[6]) frühere Untersuchung v vollständigt und gefunden, dafs sich in der elektrolysirt

[1]) Monatsh. Chem. 7, 529. — [2]) JB. f. 1880, 175. — [3]) Compt. re 102, 363. — [4]) JB. f. 1885, 287. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 7, 349, 364. [6]) JB. f. 1885, 287. — [7]) Compt. rend. 103, 153; Bull. soc. chim. [2] 46,

ımmoniaklösung aufser *Harnstoff* auch *Ammelid*, *Biuret* und *Guanidin* vorfanden. Die Bildung von Harnstoff und Guanidin ird der Einwirkung der Kohlensäure in statu nascendi auf das mmoniak erklärt, bei welchem Process Wasser ausscheidet. us dem Guanidin soll sich durch weitere Einwirkung der Kohlensäure Biuret und aus diesem und Ammoniak das Ammelid ilden. — Cyanursäure konnte nicht nachgewiesen werden.

E. Drechsel [1]) elektrolysirte im Anschlufs an frühere Untersuchungen [2]) (normale) Gährungs-*Capronsäure* als Magnesiasalz wischen Platinelektroden mit Wechselströmen und untersuchte die Producte der *Elektrolyse*. Er fand, wie bei früheren Versuchen, dafs diese Producte nicht dieselben sind, wie bei gleichgerichteten Strömen, sondern 1) niedere Fettsäuren (Valeriansäure, Buttersäure); 2) Oxyfettsäuren (Oxycapronsäure); 3) zweibasische Säuren (Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure). Die Bildung der genannten Säuren aus Capronsäure soll auf dem Wege der fortschreitenden Oxydation erfolgen, so dafs aus der einbasischen Fettsäure zunächst die entsprechende Oxysäure, aus dieser die zweibasische Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht; letztere zerfällt in eine Oxysäure, welche ein C-Atom weniger enthält, und Kohlensäure u. s. f. Um die Thatsache zu erklären, dafs die Elektrolyse bei Anwendung von Wechselströmen andere Resultate liefert, als bei gleichgerichteten Strömen, werden Hypothesen über das Verhalten der *Ionen* aufgestellt, die eine kurze Erläuterung nicht zulassen. — Schliefslich weist Drechsel darauf hin, dafs ähnliche Vorgänge die Bildung chemischer Producte im *Thierkörper* bewirken könnten.

Derselbe zeigte in einer weiteren Arbeit unter dem Titel „*Elektrosynthetische Versuche*“ [3]), dafs bei der Einschaltung einer Schicht von *Platinmohr* zwischen die Elektroden aus *kohlensaurem* und *carbaminsaurem Ammon* dieselben Producte bei der *Elektrolyse* mit gleichgerichteten Strömen entstehen, wie bei Anwendung von Wechselströmen. Der Versuch wurde mit einer U-Röhre

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **34**, 135. — [2]) JB. f. 1884, 270. — [3]) Sep.-Abdr. aus „Beiträge zur Physiologie“. Ludwig-Festschrift; Leipzig.

angestellt, in deren Biegung sich das Platin befand; als Elektroden dienten starke Platinbleche, welche mit dem Schwarz nicht in Berührung kamen. Aus den Producten der Elektrolyse wurden *Harnstoff*-Krystalle gewonnen, während ohne das Schwarz kein Harnstoff gebildet wurde. Ebenso waren Platinbasen nachweisbar, die sich aus dem Schwarz gebildet hatten. — Aus einer mit *Phenol* gesättigten zehnprocentigen Lösung von Natriumsulfat bildete sich *Phenolsulfosäure*. — Die Erscheinung, dafs der constante Strom dieselben Producte liefert, wie die Wechselströme, ist darauf zurückzuführen, dafs die Theilchen des Platinmohrs jedes wie eine selbständige Elektrode fungiren. — Drechsel ist der Ansicht, dafs die chemischen Producte des *Organismus*, wie der Harnstoff z. B., aus Elektrosynthesen erklärt werden können.

A. Pizzarello [1]) fand, dafs in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs von $2 H_2$ und O_2 mit *organischer* gasförmiger *Substanz* diese eine *Zersetzung durch den elektrischen Funken* erfährt, während sich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nur dann in kleinerer oder gröfserer Menge vollzieht, wenn die Quantität des beigemischten Dampfes sehr klein ist.

N. von Klobukow [2]) stellte Versuche über die *Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunken* an. Die „Funkenröhre" war zwischen dem Entwickelungskolben und einer Vorlage, wo die nicht zersetzten Dämpfe sich condensiren konnten, verbunden; sie war durch Holzkorke verschlossen, durch welche die Elektroden (stark vergoldete Kupferdrähte) sowie die Zu- und Ableitungsröhren hindurch gingen. Zur Erzeugung der Funken diente ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat. — Bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein Kohlenstoff ausgeschieden; dagegen bei Erhitzung der Röhre auf 250 bis 300° schieden sich neben Kohlenstoff auch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan, respective die Homologen der drei letztgenannten Verbindungen in wechselnden Mengenverhältnissen aus. — Der Vorgang dieser Zersetzung wird nicht nur der Erwärmung zu-

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 161. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 124.

[b]eschrieben, sondern auf elektrische Energie zurückgeführt. — [S]*chwefelkohlenstoff* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; der Kohlenstoff scheidet sich an den Elektroden als glänzender Spiegel ab, während der Schwefel sich theils als feste Masse, theils als weifser Staub in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification in den weiteren Theilen der Röhre niederschlägt.

A. Figuier[1]) beobachtete die *Bildung von Cyanammonium* durch das Effluvium[2]). Aus einem Gemisch von *Methan* und Stickstoff bildete sich neben NH_4CN ($= CH_4 + 2N$) ein stark riechendes Gemenge verschiedener zum Theil condensirter Kohlenwasserstoffe, besonders wenn zuweilen Funken übersprangen.

A. Cornu[3]) bespricht die zweckmäfsigste *Construction von Wasserstoffröhren* zu Untersuchungen über *elektrische* Entladungen.

J. J. Thomson und R. Threlfall[4]) beobachteten beim Durchgange der Elektricität durch eine auf weniger als 20 mm Quecksilberdruck evacuirte *Stickstoff* enthaltende Röhre eine Volumverminderung des Stickstoffs bis zu einem nicht mehr abnehmenden Minimum. Die Verminderung betrug bei 8 mm Druck [.] bis 12 Proc., bei 16 mm Druck 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen Volumens. Die Bildung einer Stickstoffverbindung an den Elektroden soll ausgeschlossen sein; dagegen wird die Erscheinung durch die Annahme einer *allotropen* Modification des Stickstoffs, deren Vorhandensein von St. Johnson behauptet, aber von Miss Williams und Ramsay[5]) nicht bestätigt wurde, erklärbar gefunden.

B. Dessau[6]) hat eine Reihe von Beobachtungen über die *Metallniederschläge*, welche durch Zerstäuben der Kathode bei *elektrischen Entladungen in Vacuumröhren* entstehen, angestellt, namentlich mit Rücksicht auf die optischen Eigenschaften dieser Metallspiegel.

---

[1]) Compt. rend. 102, 694. — [2]) JB. f. 1884, 273. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 498. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 329. — [5]) Dieser JB.: anorganische Chemie. — [6]) Ann. Phys. [2] 29, 353.

E. Edlund[1]) giebt neue Versuche über die *elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens* an, die sich an frühere Arbeiten[2]) anschliefsen. Ein Referat über die Versuchsanordnungen ist unmöglich.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. von Waltenhofen[3]) erörterte die empirischen *Magnetisirungsformeln* von Müller und Dub, welche die Beziehungen zwischen der magnetisirenden Kraft und dem durch dieselbe hervorgebrachten magnetischen Momente ausdrücken; insbesondere wird die Bedeutung der Constanten dieser Gleichungen besprochen und einige neue Bestimmungen derselben werden mitgetheilt.

S. P. Thompson[4]) bespricht in zwei Abhandlungen über das *Gesetz des Elektromagneten* und der Dynamomaschine ebenfalls die verschieden empirischen *Magnetisirungsformeln* und zieht aus dem Vergleiche den Schlufs, dafs eine neue Formel, welche Er ableitet, nämlich $m = a M x / (M + a x)$, worin m das temporäre Moment, M das Maximalmoment des Elektromagneten, a eine Constante ist, das physikalische Gesetz exact darstellt und besonders in ihrer Anwendung auf die Dynamomaschine den älteren Formeln vorzuziehen ist. Die neue Formel soll identisch werden mit einer von Lamont entwickelten, wenn man a durch $k M$ ersetzt.

O. Frölich[5]) widerspricht der von S. P. Thompson aufgestellten Behauptung, dafs auch Seine Magnetisirungsformel wie diejenige Lamont's durch die oben angegebene Substitution sich als identisch mit der Thompson'schen ergebe.

Die von R. Krüger[6]) empfohlene neue Methode zur *Bestimmung der verticalen Intensität eines magnetischen Feldes* knüpft an die von E. Riecke untersuchte Ablenkung an, welche eine an

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 560; Arch. ph. nat. [3] 16, 132. — [2]) JB. f. 1884, 254; f. 1885, 293, 295. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 630. — [4]) Phil. Mag. [5] 21, 1; 22, 288. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 434. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 613.

verticalen Drahte in horizontaler Stellung in einem mit
rvitriollösung gefüllten Gefäfse schwebende Scheibe erleidet,
sie in radialer Richtung von einem Strome durchflossen
Um die Leistungsfähigkeit der auf diese Erscheinung sich
enden Methode einer experimentellen Prüfung zu unterziehen,
sie zur Bestimmung der magnetischen Inclination ange-
; sie führte zu einem mit anderen Bestimmungen gut über-
amenden Resultat.

. Barus und V. Strouhal haben seit einigen Jahren [1]
ende Studien über *die elektrischen und magnetischen Eigen-
n des Kohleeisens* angestellt, namentlich um eine Classi-
n der Kohleneisensorten auf Grund dieser Eigenschaften
nöglichen. Die verschiedenen Untersuchungen sind neuer-
von Ihnen nach einheitlichen Gesichtspunkten geordnet
m Zusammenhange dargestellt worden [2]. Dieselben be-
: 1) die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeiten
ie verschiedenen Sorten; 2) und 3) die Methoden der
ng und die Messung der Härte mit Hülfe der thermo-
omotorischen Kraft und des specifischen Widerstandes;
thermoelektrische Wirkung der Magnetisirung; 5) und
Einflufs der Härte auf das Maximum der Magnetisirung,
tive auf den permanenten Magnetismus; 7) die physikalische
tion des *Stahls* in Beziehung auf das elektrische Verhalten
rschiedenen Kohleneisensorten.

. Wiedemann [3]) hat im Anschlufs an Seine älteren, in
Lehre vom Galvanismus" zusammengestellten Untersuchun-
ber die Beziehungen zwischen dem mechanischen und mag-
hen Verhalten der Körper eine neue Experimentalunter-
ng über den *Magnetismus tordirter Eisen- und Nickeldrähte*
ellt. Als wichtigste Resultate ergaben sich die folgenden
Die Wechselbeziehungen zwischen der Torsion und dem
tismus lassen sich, entsprechend der Wiedemann'schen
e des Magnetismus, auf eine Drehung der magnetischen

JB. f. 1883, 213, 229; f. 1884, 255. — [2]) U. St. geologic. Surv. Bull.
r. 14. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 376; Phil. Mag. [5] 22, 50.

Moleküle zurückführen, nicht aber allein durch eine Dehnung der tordirten Drähte erklären. — Im Nickel sind die Drehungen der Moleküle bei der Torsion gerade entgegengesetzt den Drehungen derselben im Eisen. — Die Moleküle folgen der Wirkung der jeweiligen Kräfte nicht sogleich vollständig; vielmehr sind wiederholte Drehungen und Verschiebungen innerhalb gewisser Grenzen erforderlich, um die Moleküle in ihre schliefsliche Gleichgewichtslage zu bringen. Die Körper verhalten sich demnach bei den Magnetisirungen, wie bei Gestaltsänderungen. — Diese Resultate stimmen überein mit den Beobachtungen von Barret[1]), Knott[2]), Ewing[3]), Fromme[4]), Warburg u. s. w. — Die Tendenz der Wiedemann'schen Untersuchung richtet sich gegen die von Hughes[5]) als neu aufgestellte Theorie des Magnetismus, von welcher gezeigt wird, dafs sie, soweit sie richtig ist, nur die allgemein angenommenen Vorstellungen Wiedemann's über die Structur der Magnete ausspricht (worüber Referent sich schon früher genügend deutlich geäufsert hat; *A. E.*).

S. Bidwell's[6]) Versuche über die *Tragkraft von Elektromagneten* sind von vorwiegend physikalischer Bedeutung.

Aus den weiteren Untersuchungen Desselben[7]) über die *Längenänderungen an Stäben von Eisen, Stahl und Nickel bei der Magnetisirung* und über die *magnetische Torsion von Eisen- und Nickeldrähten* können nur die allgemeinen Resultate mitgetheilt werden. Eisenstäbe dehnen sich durch schwächere magnetisirende und ziehen sich durch stärkere zusammen; der Wendepunkt tritt bei belasteten Drähten früher ein als bei unbelasteten. Stahlstäbe verhalten sich analog; indessen ist die Maximalverlängerung kleiner als beim Eisen, und ebenso sind die Verkürzungen bei stärkeren Magnetisirungen geringer als bei Eisenstäben. Der Wendepunkt ist von der Härte des Stahls nicht in einfacher Weise abhängig. Die Beobachtung von Barret[8]), dafs Nickeldrähte sich bei allen magnetisirenden Kräften zusammenziehen,

---

[1]) JB. f. 1874, 145; f. 1883, 230. — [2]) JB. f. 1885, 298. — [3]) JB. f. 1884, 279. — [4]) JB. f. 1879, 247; f. 1883, 228. — [5]) JB. f. 1883, 225; f. 1884, 276. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 486. — [7]) Daselbst 109, 257; Phil. Mag. [5] 22, 251. — [8]) JB. f. 1883, 230.

ird bestätigt. — Bei den Mittheilungen über die Torsion der rähte durch die Magnetisirung bespricht Bidwell einige Punkte er oben citirten Abhandlung G. Wiedemann's, vielfach auf eine früheren Untersuchungen [1]) verweisend.

Die Abhandlung von G. Adler [2]) über die *Energie magnetisch polarisirter Körper*, nebst Anwendungen der bezüglichen ormeln auf Quincke's Methode zur Bestimmung der *Diamagnetisirungszahl* [3]) ist wegen ihres vorwiegend theoretischen Inaltes zur Besprechung ungeeignet.

Dasselbe gilt von Lord Rayleigh's [4]) Abhandlungen über ie *Energie des magnetisirten Eisens.*

A. von Obermayer [5]) theilt in Bezug auf das *magnetische Verhalten des schmiedbaren Gufseisens* einige Beobachtungen an Weichgufsringen mit.

Die Mittheilung von J. W. Gemmell [6]) über die *Magnetisirung von Eisen und Stahl* ist wegen der unübersichtlichen Details, die keine neuen allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten erkennen lassen, zur Berichterstattung ungeeignet.

Mascart's [7]) Abhandlung über die „*Magnetisirung*" und die Bemerkungen von E. F. J. Love [8]) zu derselben betreffen die vorwiegend theoretisch wichtige Frage, in welchem Zusammenhange die Magnetisirung gerader und ringförmiger *Eisenstäbe* stehe.

R. H. M. Bosanquet [9]) veröffentlichte im Anschlufs an frühere Arbeiten [10]) weitere *elektromagnetische Untersuchungen*, besonders über das Gesetz gleichgestalteter Magnete, die Sättigung, die Spannung der Kraftlinien, den magnetischen Verfall u. s. w. Bezüglich der Details mufs auf die Untersuchung verwiesen werden.

J. Hopkinson [11]) veröffentlichte ebenfalls eine Experimentaluntersuchung über die *Magnetisirung des Eisens*, welche sich auf 5 Exemplare von 20 verschiedenen Zusammensetzungen bezieht.

---

[1]) JB. f. 1885, 297. — [2]) Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] 92, 1439. — [3]) JB. f. 1884, 277; f. 1885, 299. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 175. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 511. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 374. — [7]) Compt. rend. 102, 992. — [8]) Phil. Mag. [5] 22, 46. — [9]) Daselbst 298, 500, 535. — [10]) JB. f. 1883, 226; f. 1885, 296. — [11]) Ann. Phys. Beibl. 10, 637.

Er beobachtete die Magnetisirung derselben mit verschieden starken Strömen und construirte die Curven für die temporären Momente bei aufsteigenden Magnetisirungen eines frischen Stabes für die permanenten Momente, sowie für den Uebergang von der stärksten Magnetisirung in einer Richtung zu der stärksten in der entgegengesetzten Richtung. Ferner wird der Verlust von Energie bei der Magnetisirung und Entmagnetisirung betrachtet u. s. w.

H. Sack[1]) fand, dafs die *Aenderungen des Magnetismus von Stahlstäben durch ein magnetisches Feld* die gleiche Gröfse haben, wenn die Kraft des letzteren dem vorhandenen Magnetismus entgegenwirkt, als wenn sie denselben verstärkt, auch wenn das Feld bedeutend stärker ist, als das des Erdmagnetismus. Hierdurch wird der Schlufs von Lamont widerlegt, nach welchem die Abschwächung gröfser sein sollte, als die Verstärkung. — Eine mefsbare dauernde Aenderung des permanenten Stabmomentes wurde erst durch Kräfte, welche die zwanzigfache Stärke der erdmagnetischen Horizontalintensität besafsen, hervorgebracht.

Leduc[2]) untersuchte die *Veränderungen des Magnetfeldes* eines Faraday'schen Elektromagnets bei veränderter Stellung der Halbanker. Die Details sind nur für den Physiker von Interesse.

J. Haubner[3]) hat Beobachtungen über das *magnetische Verhalten von Eisenpulvern* verschiedener Dichte angestellt und eine *Magnetisirungsformel* für das Eisenpulver aufgestellt. Das Pulver wurde mit Schwerspath gemischt und in eine Kugel gefüllt, welche in der Verlängerung der senkrecht zum Meridian stehenden Axe einer Magnetisirungsspirale mittelst eines an einem Drahte befestigten Armes aufgehängt war.

Berson[4]) bestimmte den *Einflufs der Temperatur auf die Magnetisirung*, sowohl bei Eisen- und Stahlstäben als auch bei Nickel und Kobalt. Die Details, welche zum Theil älteren Beobachtungen widersprechen, sind zur Berichterstattung nicht geeignet.

---

[1]) Ann. Phys. [2] **29**, 53. — [2]) Compt. rend. **103**, 926. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 510. — [4]) Ann. chim. phys. [6] **8**, 433.

[N]ach E. L. Nichols[1]) soll das *chemische Verhalten des* [...]s *im Magnetfelde* ein anderes sein, als unter gewöhnlichen [...]nden. Zwischen die Pole eines kleinen Elektromagnets [...] ein Gefäfs mit Säure gebracht (Königswasser, Salpetersäure, [...]felsäure, Salzsäure in verschiedenen Concentrationen) und [...]gewogene Menge Eisenpulver darin gelöst. Die Auflösung [...]chneller vor sich gehen und es soll mehr Wärme entwickelt [...]n, wenn der Magnet erregt ist, als ohne Einwirkung der [...]etkraft. — Die Versuche lieferten indefs noch keine über[...]mmenden Resultate und sollen deshalb vervollständigt werden. [D]ie Arbeit von O. Tumlirz[2]) über das *Verhalten des Berg*[...]*lls im magnetischen Felde* ist auch in die Annalen der [...]k übergegangen[3]).

Optisch-chemische Untersuchungen.

[...]L. Andrieu[4]) beschreibt unter dem Namen „*Chromatometer*" [...] Apparat, welcher zur Bestimmung der Farbe von *Flüssig*[...] in qualitativer sowohl als quantitativer Weise dienen soll. [...]F. J. P. van Calker[5]) beschreibt einen *Universalprojections*[...]*ent* zu krystalloptischen Demonstrationen, zur Darstellung [...]*chemischer Reactionen* u. s. w.

[...]S. P. Thompson[6]) bespricht einige neue *Polarisationsprismen*, [u]nter das von Ahrens[7]).

J. Reinke[8]) beschreibt unter dem Titel „*Methode des Spec*[...]*trums*" eine Anordnung von optischen Apparaten, welche ge[...]t, gleiche Bezirke aus verschiedenen Theilen des *Spectrums* [...] gleicher Dispersion auf ein kleines Feld zu concentriren, [w]elchem man die mechanischen oder chemischen Wirkungen [e]inzelnen Abschnitte des Spectrums studiren will. Ein Auszug [d]er gegebenen Beschreibung ist nicht wohl zu geben.

[1]) Sill. Am. J. [3] 31, 272. — [2]) JB. f. 1885, 299. — [3]) Ann. Phys. [2] [...] — [4]) Compt. rend. 103, 281. — [5]) Zeitschr. Kryst. 12, 55. — [6]) [Ph]il. Mag. [5] 21, 476. — [7]) JB. f. 1885, 335. — [8]) Ann. Phys. [2] 27, 440.

Abney und Festing[1]) erörterten die Methoden der *Farben-Photometrie*, d. i. die Verfahrungsweisen, um die Intensität von *Licht* verschiedener Farbe relativ zu messen. Die vorliegende Veröffentlichung ist nur ein kurzer Auszug aus einer gröſseren Abhandlung.

Dieselben[2]) stellten ferner Beobachtungen über die *Intensität der Strahlung durch trübe Medien* an, um eine von Lord Rayleigh für die Zerstreuung des Lichtes in denselben aufgestellte mathematische Formel zu verificiren.

Gouy's[3]) Bestimmung der *Lichtgeschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff* mit Hülfe eines mit 800 Umdrehungen per Secunde rotirenden Foucault'schen Spiegels ist von wesentlich physikalisch-theoretischem Interesse.

E. van Aubel[4]) wollte die *Absorptionserscheinungen in dünnen Metallschichten* untersuchen, nachdem Kundt[5]) ein Verfahren angegeben hatte, wie solche Metallhäutchen zu optischen Studien zweckmäſsig auf Glas niedergeschlagen werden. Kundt hatte Eigenfarben der dünnen Spiegel constatirt und die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Metallen der näheren Untersuchung unterworfen. Daher ist es einigermaſsen überraschend, daſs trotz der beobachteten Färbung der Spiegel keine selective Absorption durchscheinenden Lichtes zu bemerken war, als van Aubel dieselben in geeigneter Weise spectroskopisch untersuchte. Es ergab sich vielmehr, daſs der Metallüberzug des Glases nicht cohärent war, sondern aus neben einander gelagerten Körnchen bestand, so daſs die Durchsichtigkeit der Metallschicht nur eine scheinbare war. Gleiches Verhalten zeigte ein *Aluminium*spiegel, der durch Zerstäuben der Kathode auf der Innenfläche einer Geissler'schen Röhre erzeugt worden war; jedoch wird darauf aufmerksam gemacht, daſs die nur scheinbare Transparenz der Kundt'schen Spiegel nicht den Resultaten Quincke's[6]) widerspreche, welcher eine wirkliche Transparenz der Metalle nachgewiesen hat. Durch

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 238; Chem. News 53, 121. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 378. — [3]) Compt. rend. 103, 244. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 408; 12, 665. — [5]) JB. f. 1884, 304. — [6]) JB. f. 1874, 150.

Behandeln einer Lösung von Platinchlorid mit Glycerin werden die *Platinspiegel*, auf denen die anderen Metalle elektrolytisch niedergeschlagen werden, bedeutend dichter und stellenweise vollkommen cohärent. Auf diese Weise gelingt die Herstellung wirklich transparenter *Eisenschichten.*

W. Ramsay[1]) giebt eine *Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten in Prismen mit grofsen brechenden Winkeln* an, welche vorzugsweise für die Bestimmungen an *Krystallen* berechnet ist.

H. G. Madan[2]) giebt in einer Notiz über einige organische *Substanzen mit hohem Brechungsvermögen*, welche als Kitte bei Prismencombinationen angewendet werden können, den Brechungsindex der gelben Natriumlinie für *Naphtylphenylketon* zu 1,666, für *m-Cinnamol (m-Styrol)* zu 1,593, für *Monobromnaphtalin* zu 1,662 an. Das Dispersionsvermögen der erstgenannten Verbindung ist fast dasselbe wie das des Schwefelkohlenstoffs.

G. Müller[3]) hat den *Einflufs der Temperatur auf die Brechung des Lichtes* an verschiedenen Flint- und Crownglasprismen, zusammengesetzten Glasprismen, einem Kalkspath- und einem Bergkrystallprisma, für Temperaturen zwischen − 12° und + 26° untersucht. Bei Crownglas ist dieser Einflufs gering, bei Flintglas wird sowohl das Brechungs- als das Dispersionsvermögen mit zunehmender Temperatur vergröfsert. Bezüglich der weiteren Details mufs die Abhandlung eingesehen werden.

J. Chappuis und Ch. Rivière[4]) haben die früher beschriebene Methode zur Untersuchung der Lichtbrechung in Gasen[5]) auf die *Brechung der Luft* angewandt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex für den Strahl D bei 21° von dem Druck ist durch die Formel $n - 1 = 0{,}000355\, p\, (1 + 0{,}00058\, p)$ ausgedrückt, während die Dichte sich aus der Formel $d = \ldots (1 + 0{,}00065\, p)$ berechnet, so dafs innerhalb der Beobachtungsgrenzen (19 Atmosphären Druck) $(n - 1)/d$ nahezu constant ist, wie es die Theorie verlangt.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 209. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 245. — [3]) Ann. Phys. 10, 279. — [4]) Compt. rend. 102, 1461. — [5]) JB. f. 1883, 236.

Dieselben[1]) haben weiter die *Brechung des Lichtes in Kohlensäure und Cyan* untersucht. Für die D-Linie ist de Brechungsexponent der Kohlensäure bei 21° bis zu einen Druck von 19 Atmosphären als Function des Druckes p durc die Formel

$$n - 1 = 0{,}0_3540\,p\,(1 + 0{,}0076\,p + 0{,}0_550\,p^3)$$

ausgedrückt, wobei p in Metern Quecksilber zu rechnen ist. Di Gröfse $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ der Theorie von Lorentz wird aus gedrückt durch

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0{,}0_3360\,p\,(1 + 0{,}0075\,p + 0{,}0_549\,p^3).$$

Der Brechungsindex ist bei 0° und 760 mm Druck $1{,}0_344$ Mit Hülfe der von Sarrau gegebenen Zahlen für die specifische Gewichte bei verschiedenen Druckkräften wird für

$$d = Ap\,(1 + 0{,}0074\,p + 0{,}0_555\,p^3)$$

eine Formel gefunden, deren Coefficienten nahezu mit denen de vorher genannten Formeln übereinstimmen, so dafs sowohl $(n - 1)/$ als auch $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ nahezu constante Werthe erhalten. — Für Cyan wurde der Brechungsindex bei 0° und 760 mm Druck zu $1{,}0_3825$ gefunden. Die Untersuchung der Refractionsconstante desselben soll fortgesetzt werden.

Macé de Lépinay[2]) benutzte eine von Fizeau und Foucault aufgefundene Interferenzerscheinung, deren Erörterung nicht in den Rahmen unserer Berichterstattung passen würde um die *Dispersion und Brechung des Quarzes*, namentlich mi Rücksicht auf die Differenz der beiden Hauptbrechungsexponente für die verschiedenen Spectralfarben, genauer zu bestimmen, al es bisher geschehen. Die gefundene Abhängigkeit dieser Differen von der Wellenlänge wird durch die Formel

$$10^3(n' - n) = 8{,}6925 + \frac{1{,}4585 \,.\, 10^{-9}}{\lambda^2} - \frac{1{,}4291 \,.\, 10^{-19}}{\lambda^4}$$

ausgedrückt, in welcher die Wellenlängen in Centimetern z rechnen sind.

---

[1]) Compt. rend. 103, 37. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 33.

H. Dufet[1]) stellte eine Experimentaluntersuchung über die *Aenderung der Brechungsindices mit der Temperatur* für verschiedene Substanzen an. Zunächst wird eine früher von Ihm mitgetheilte Formel[2]) für den Einflufs der Temperatur auf die Brechungsexponenten des *Quarzes* verbessert:

$$\frac{dE}{dt} = -0{,}0_5 7223 - 0{,}0_8 37 t, \quad \frac{dO}{dt} = -0{,}0_5 6248 - 0{,}0_9 5 t.$$

Untersuchungen von *Wasser* in Hohlprismen ergaben für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge: $n = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} - D\lambda^2$, wo $A = 1{,}327715$, $\log B = \overline{3}{,}35919$, $\log C = \overline{5}{,}65677$, $\log D = \overline{3}{,}70452$ ist, wenn λ in Tausendstelmillimetern ausgedrückt wird. — Reines destillirtes Wasser verschiedener Herkunft verhielt sich gleich; ebenso luftfreies und lufthaltiges. — Die Beobachtungen über den Einflufs der Temperatur werden durch die Formel:

$$dn/dt = -10^{-7}(125{,}46 + 41{,}285 t - 0{,}01304 t^2 - 0{,}00460 t^3)$$

dargestellt, woraus sich durch Integration ergiebt, unter der Voraussetzung, dafs $n_{20} = 1{,}33292$ ist:

$$n = 1{,}33397 - 10^{-7}(125{,}5 t + 20{,}642 t^2 - 0{,}00435 t^3 - 0{,}00115 t^4).$$

Die folgende Tabelle enthält die Indices für verschiedene Temperaturen:

$t =$	50	45	40	35	30°
$n =$	1,32896	1,32974	1,33049	1,33120	1,33242

$t =$	25	20	15	10	5	0°
$n =$	1,33242	1,33292	1,33333	1,33364	1,33386	1,33397

Die Ergebnisse dieser Formeln werden vielfach mit den Resultaten früherer Forschungen verglichen[3]). — Für *Flufsspath* wurde zwischen 37 und 17° gefunden:

$$n = n_0 - 0{,}0_4 134 t.$$

Für *Beryll* ergaben sich bei 20° die Brechungsexponenten:

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 282. — [2]) JB. f. 1884, 286. — [3]) Siehe Jamin, JB. f. 1856, 136 ff.; Dale und Gladstone, JB. f. 1859, 440; Müttrich, JB. f. 1864, 101; Fouqué, JB. f. 1867, 96; Lorentz, JB. f. 1881, 63; Damien, JB. f. 1881, 110 f.

	ordinär	extraordinär
Li	1,58620	1,57910
Na	1,58935	1,58211
Tl	1,59210	1,58485

Die Temperaturformeln für Beryll sind:

$$\frac{dO}{dt} = 10^{-7}(189,4 - 10,34t + 0,2735t^2)$$

$$\frac{dE}{dt} = 10^{-7}(180,3 - 10,314t + 0,2735t^2);$$

hiernach wachsen beide Indices mit der Temperatur, der ord stärker als der extraordinäre. Die Doppelbrechung nimm da der Krystall negativ ist. — Für *Schwefelkohlenstoff* sin bei 19° erhaltenen Werthe von n und die Aenderungen zwi 19 und 25° in folgender Tabelle zusammengestellt.

Linien	n_{19}	dn/dt	Linien	n_{19}	dn
A	1,609 462	$-0,0_37963$	495,7 . .	1,649 957	— 0,0
a	1,612 781	$-0,0_37991$	F . . .	1,653 196	— 0,0
B	1,615 645	$-0,0_38032$	466,7 . .	1,660 418	— 0,0
Li	1,617 365	$-0,0_38063$	438,4 . .	1,673 431	— 0,0
C	1,618 936	$-0,0_38076$	8	1,675 758	— 0,0
α	1,622 554	$-0,0_38141$	g	1,682 401	— 0,0
D_2 . . .	1,628 388	$-0,0_38239$	h	1,690 702	— 0,0
Th . . .	1,639 293	$-0,0_38433$	404,5 . .	1,694 868	— 0,0
E	1,641 164	$-0,0_38453$	H_1 . . .	1,701 028	— 0,0
b_1	1,643 410	$-0,0_38476$			

Bei *Monobromnaphtalin* ergab sich für die Dichte

$$D_t = 1,55778(1 - 0,0_365124t - 0,0_7764t^2),$$

für den Brechungsindex der D-Linie:

$$n_t = 1,67169 - 0,0_34537t,$$

für die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von den W längen $n = A + B\lambda^{-2} + Cl^{-4} - D\lambda^2$, worin $A = 1,63$ $B = 0,005295$, $C = 0,0015565$, $D = 0,01487$ ist.

Die gemessenen Brechungsexponenten waren:

$B = 1,64923$, $C = 1,65219$, $D = 1,66102$, $b = 1,67539$,
$F = 1,68480$, $(37) = 1,70485$, $(39) = 1,70808$.

Ferner wurden *Terpentinöl* und *Alkohol* untersucht. Bei letzterem (möglichst wasserfrei) ergab sich für die D-Linie zwischen 11 und 21° $dn/dt = -0,0_34179$.

J. W. Brühl[1]) lieferte in einer Discussion der *älteren und neueren Dispersionsformeln* eine vergleichende Zusammenstellung derselben und des Beobachtungsmaterials, an welchem sie zu prüfen sind. Er findet natürlich, dafs eine der neueren Formeln[2]) ebensowenig als eine der älteren „den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstellt“.

Eine zweite Abhandlung von J. W. Brühl[3]) über die *Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grofsem Farbenzerstreuungsvermögen* trägt ebenfalls den Charakter einer kritischen Discussion. Sie betrifft die in neuerer Zeit vielfach ventilirte Frage, ob als das Mafs des specifischen Brechungsvermögens $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ anzusehen sei. Brühl folgert aus der Prüfung beider Formeln an einem umfangreichen Material, dafs die empirische n-Formel nur für die Körper der *Fettreihe* allgemein brauchbar ist, für die ungesättigten aber unzuverlässige und bei einigermafsen starker Dispersion gänzlich unbrauchbare Resultate liefert und daher für chemische Zwecke zu verwerfen ist. Die n^2-Formel sei dagegen von einer solchen Beschränkung auf gewisse Körperclassen frei und auch hinsichtlich der Dispersion einer viel ausgedehnteren Anwendung fähig.

H. Dufet[4]) machte darauf aufmerksam, dafs nach dem Gesetz von Gladstone die *Refraction des Moleküls* einer Substanz von der Temperatur unabhängig sein soll, während sich thatsächlich für die Gröfse $\frac{1}{n-1}\cdot\frac{dn}{dt}$ bei Flüssigkeiten negative

---

[1]) Ber. 1886, 2822; Ann. Chem. **236**, 233. — [2]) Vgl. JB. f. 1879, 152 (Lommel); f. 1882, 168 (Wüllner); f. 1884, 289 (Langley); f. 1884, 298 (Wüllner, Ketteler). — [3]) Ann. Chem. **235**, 1; Ber. 1886, 2746. — [4]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 398.

Werthe ergaben. — Für schwach brechende Flüssigkeiten e
man $-0{,}0_47$.; für stark brechende ist der Werth etwas grö
für alle aber, mit Ausnahme der nicht ganz reinen *Propions*
und des *Amylacetats*, negativ. Bei festen Körpern ist der W
von $\frac{1}{n-1} \cdot \frac{dn}{dt}$ positiv, etwa $+0{,}0_43$; für Gläser $0{,}0_426$ bis 0,
Für einige Krystalle sind die Werthe in der folgenden Ta
angegeben, wo bei den einaxigen Krystallen O und E sich
den ordinären und extraordinären, bei den zweiaxigen Kryst
α, β, γ sich auf den gröfsten, mittleren und kleinsten Index
ziehen.

			O	E		α	β
Flufsspath .	$0{,}0_430$	Quarz .	$0{,}0_424$	$0{,}0_422$	Arragonit .	$0{,}0_440$	$0{,}0_441$
Steinsalz . .	$0{,}0_452$	Beryll .	$0{,}0_423$	$0{,}0_422$	Schwerspath	$0{,}0_431$	$0{,}0_430$
Sylvin . . .	$0{,}0_442$	Calcit .	$0{,}0_417$	$0{,}0_438$	Cölestin . .	$0{,}0_432$	$0{,}0_436$
Diamant . .	$0{,}0_415$				Anglesit . .	$0{,}0_440$	$0{,}0_444$
Blende . .	$0{,}0_461$						

In Lösungen sollen der Theorie nach die festen Körper
Eigenschaften behalten, während der Werth auch mit der
centration schwankt.

Von R. Nasini und A. Scala[1]) liegen Untersuchungen
die *Molekularrefraction der Sulfocyanate, der Isosulfocyanate,*
Thiophens und einiger Derivate des Schwefelkohlenstoffs vor. In
die Resultate zusammenfassenden Tabelle beziehen sich die In
α, β, γ der Brechungsexponenten auf die drei Wasserstofflinien
ist die mit Zugrundelegung der Formel $(n-1)/d = Const.$ berech
Molekularrefraction, während R'_α der Formel $(n^2 - 1)/(n^2 +$
$= Const.$ entspricht. Den Werthen R_α entsprechen die A
refractionen 5,8 für N, 16,03 für S'' (S in CS_2), 14,0 für S' (

[1]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 695.

den Sulfüren und Sulfhydraten). R'_α entsprechen N = 3,02, S' = 7,87, S'' = 9,02. (S. Tabelle auf folg. Seite.)

Die Zahlen für die Sulfocyanate zeigen folgende Resultate. Die *Senföle* haben ein viel gröfseres Brechungs- und Dispersionsvermögen, als ihre Isomeren, die Sulfocyanate. Für die ersten Senföle stimmen die berechneten Molekularrefractionen mit den gefundenen, was für die Richtigkeit der benutzten Atomrefractionen spricht; für Phenylsenföl ergiebt sich indessen eine gröfsere Abweichung. Dispersion und Brechungsvermögen sind aufsergewöhnlich grofs, als ob die Wirkungen der beiden Gruppen S = C = N und C_6H_5 sich summirt hätten. Aehnliches hat Nasini beobachtet, wenn die Benzilgruppe sich mit einer nicht gesättigten Seitenkette durch ein nicht gesättigtes C-Atom verbindet. — Für die Sulfocyanate liegen die gefundenen Werthe unter den berechneten, wahrscheinlich, weil die angesetzten Atomrefractionen für S und N zu klein sind. — Entgegengesetzt der Regel von Brühl [1]), nach welcher derjenige isomere Körper das gröfsere Brechungsvermögen besitzt, der die gröfsere Verbrennungswärme zeigt, verhalten sich *Methylsulfocyanat* (Verbrennungswärme 398950), *Methylsenföl* (392060). Die Brühl'schen Betrachtungen würden für das *Thiophen* zu einer von der allgemein angenommenen verschiedenen Formel führen. — Die Derivate des Schwefelkohlenstoffs bestätigen das früher von E. Wiedemann und Nasini [2]) erhaltene Resultat, dafs beim Zusammentritt einer gröfseren Anzahl von Schwefelatomen die Atomrefraction des Schwefels beträchtlich ansteigt, so dafs bei den Verbindungen mit 4 Atomen Schwefel etwa $^1/_4$ (S_4) = 17,42 bis 17,50 zu setzen wäre.

J. H. Gladstone [3]) studirte die *ätherischen Oele*, mit welchen Er sich schon früher wiederholt beschäftigt hat [4]), hinsichtlich ihrer *specifischen Refraction und Dispersion*, um aus den optischen Constanten Schlüsse auf die Molekularstructur zu ziehen, da die Doppelbindung von *Kohlenstoffatomen* bekanntlich [5]) die specifische

---

[1]) JB. f. 1881, 1108 f. — [2]) JB. f. 1885, 307. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 609. — [4]) JB. f. 1863, 545; f. 1872, 813. — [5]) JB. f. 1881, 1109 f.

Tabelle

Name	Formel	Mol.-Gew.	Temp. Grad	d_4	μ_α	μ
Methylsulfocyanat	C_2H_3NS	73	23,8	1,06935	1,46509	1,46
Aethylsulfocyanat	C_3H_5NS	87	22,9	1,00715	1,46234	1,46
Methylisosulfocyanat . . .	C_2H_3NS	73	37,2	1,06912	1,52046	1,52
Aethylisosulfocyanat . . .	C_3H_5NS	87	23,4	0,99525	1,50627	1,51
Allylisosulfocyanat	C_4H_5NS	99	24,2	1,00572	1,51572	1,52
Phenylisosulfocyanat . . .	C_7H_5NS	135	23,4	1,12891	1,63959	1,64
Thiophen	C_4H_4S	84	25,1	1,05928	1,52202	1,5
Allylsulfid	$C_6H_{10}S$	114	26,8	0,88765	1,48384	1,487
Methyläthylxanthogenat .	$C_4H_8OS_2$	136	25	1,11892	1,54032	1,546
Diäthylxanthogenat . . .	$C_5H_{10}OS_2$	150	26,8	1,07400	1,51524	1,52
Aethyldioxylsulfocarbonat	$C_6H_{10}O_2S_4$	242	24,8	1,26043	1,61603	1,62
Methylpropylxanthogenat .	$C_5H_{10}OS_2$	150	24,8	1,08409	1,53010	1,53
Aethylpropylxanthogenat .	$C_6H_{12}OS_2$	164	26,1	1,05054	1,52138	1,52
Propyldioxylsulfocarbonat	$C_8H_{14}O_2S_4$	270	26,2	1,19661	1,59309	1,60

Refraction vergröſsert. Diese wird für die Linie A festgestellt, während die specifische Dispersion aus den Refractionsconstanten für A und H berechnet wird: $\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d} = \frac{n_H - n_A}{d}$. Die nachfolgende Tabelle enthält in der vierten Columne die Zahl der doppeltgebundenen Kohlenstoffpaare, auf welche die Gröſse der optischen Constanten schlieſsen läſst, in der fünften und sechsten Columne die aus der Annahme, daſs die *Doppelbindung* das normale Aequivalent des Kohlenstoffs um 2,2 vergröſsere, zu berechnenden optischen Gröſsen. Dabei sind die Angaben bezogen auf Moleküle mit 10 Kohlenstoffatomen, ohne Rücksicht darauf, ob nicht eine Formel mit C_5, C_{15}... der Wirklichkeit entspricht.

nd Scala zu Seite 295.

	$\frac{\mu_\gamma - \mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	R_α	$\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$P \cdot \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	R'_α
[illegible]	0,0166	0,43942	31,75	33,80	0,25856	18,87	18,97
5	—	0,45906	39,94	41,40	0,27313	23,76	23,53
9	—	0,48681	35,54	35,75	0,28456	20,27	20,12
8	—	0,50869	44,26	43,35	0,29865	25,98	24,68
8	—	0,51278	50,76	50,75	0,30018	29,71	28,94
5	0,0529	0,56655	76,48	70,51	0,31898	43,06	39,94
7	0,0264	0,49281	41,40	41,70	0,28792	24,13	23,73
8	0,0253	0,54508	61,74	61,90	0,32224	36,73	36,71
7	—	0,48289	65,67	63,35	0,28053	38,15	36,75
3	—	0,47970	71,96	70,95	0,28090	42,13	41,27
6	—	0,48875	118,28	108,90	0,27725	67,09	62,20
7	—	0,48898	73,34	70,95	0,28498	42,75	41,27
0	—	0,49630	81,39	78,55	0,29003	47,56	45,83
7	—	0,49560	133,81	124,10	0,28320	76,46	71,34

Tabelle von J. H. Gladstone.

Kohlenwasserstoffe	$\frac{n_A - 1}{d}$ beob.	$\frac{n_H - n_A}{d}$ beob.	Doppel-bind.	$\frac{n_A - 1}{d}$ berechn.	$\frac{n_H - n_A}{d}$ berechn.
Cymhydren	0,543	0,0246	0	0,543	0,0243
Menthen	0,548	0,0313	1	0,547	0,0298
Terpene	0,537	0,0295	1	0,537	0,0296
Terpen	0,537	0,0294	1	0,537	0,0296
Campher	0,528	0,0269	1	0,537	0,0296
Die Cedrene	0,538	0,0296	1	0,537	0,0296
Die Citrene	0,551	0,0334	2	0,553	0,0354
Isoterpen	0,552	0,0337	2	0,553	0,0354
Kautschin	0,554	0,0366	2	0,553	0,0354
Cymol	0,560	0,0406	3	0,558	0,0413
Isopren	0,592	0,0470	4	0,585	0,0472

Die zweite Tabelle enthält die benutzten Brechungsindices, soweit dieselben noch nicht veröffentlicht sind, sowie einige neue Bestimmungen von Cymol, Carvol und Anethol [1]).

Substanz	Temp.	Dichte	n_A	n_D	n_H
Terpen (von Pinus) . .	10,2°	0,8711	1,4683	1,4742	1,4939
„ (von Salbei) . .	24,5	0,8632	1,4611	1,4667	1,4855
„ (von Minze) . .	17,3	0,8646	1,4635	1,4696	1,4891
Cymol	21	0,8551	1,4759	1,4835	1,5083
Kautschin	16	0,8449	1,4680	1,4750	1,4989
Pentin	18	0,6766	1,4007	1,4079	1,4331
Isopren	18	0,6709	1,3973	1,4041	1,4282
Terpinol	10	0,9296	1,4770	1,4838	1,5026
Carvol	11	0,9667	1,4940	1,5020	1,5298
Anethol	21	0,9869	1,5464	—	1,6167
„ (künstl.)	21	0,9870	1,5474	1,5614	1,6174

J. H. Gladstone [2]) giebt in einer zweiten Mittheilung über die *ätherischen Oele* auch die Refractions- und Dispersionsäquivalente an, sowie einige Schlufsfolgerungen bezüglich der Differenz in der Structur des *Terpens* und *Camphens*, welche Er indessen selbst als hypothetisch bezeichnet.

A. Schrauf [3]) knüpft an eine Bemerkung über das *Dispersionsäquivalent des Schwefels* eine Discussion über den zweckmäfsigsten Ausdruck für das Dispersionsäquivalent und erörtert die Frage, ob dasselbe proportional d^{-1} gesetzt werden müsse, wie es Gladstone thut, oder proportional d^{-2} respective d^{-3}. Die Discussion führt zu dem Resultate, dafs innerhalb homologer Reihen von CHO-Verbindungen der Werth des Dispersionsäquivalentes bei einem Mittelgliede am besten durch die Summation der für Endglieder geltenden Zahlen abgeleitet werden kann, wenn man die d^{-3}-Formel benutzt, weniger gut bei Proportio-

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 311 (Kanonnikoff). — [2]) Chem. News 54, 323. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 300.

nalität mit d^{-2}, am schlechtesten bei d^{-1}. Bei einer Gruppe von CHS enthaltenden Verbindungen liefert die d^{-2}-Formel Werthe für das Dispersionsäquivalent des Schwefels, welche mit denen des freien prismatischen Schwefels übereinstimmen. Die d^{-1}- und d^{-3}-Formeln liefern dagegen ungünstige Resultate.

J. Thomsen [1]) hält die Anschauung von Brühl [2]), dafs die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen der *Kohlenwasserstoffe* keinen Einflufs auf die Molekularrefraction derselben ausübt, während dieselbe durch die mehrfachen Bindungen vermehrt wird, und zwar um eine constante Gröfse je nach der Art der Bindung, nicht für ganz correct. In einer Discussion über den vermeintlichen *Einflufs der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction* stellt Er für die Refraction der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2m}, die Formel auf

$$n.c + 2mh + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3 = R,$$

worin c und h die Refraction des Kohlenstoff- resp. des Wasserstoffatoms bezeichnet, die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen beziehungsweise α, β, γ ist, und der Einflufs einer mehrfachen Bindung je nach der Art v_1, v_2, v_3 ausmacht. Nach Brühl fände die Relation:

$$nc + 2mh + \beta v_2 + \gamma v_3 = R$$

statt, da $v_1 = 0$ sein solle, und natürlich hätten c, h, v_2 und v_3 hier andere Werthe. Durch ein rechnerisches Verfahren eigenthümlicher Art und durch Einführung der Hypothese, dafs $v_2 = 2v_1$, $v_3 = 3v_1$ sei, gelangt Thomsen dann weiter zu der einfachen Formel $R = nx + my$ und berechnet die Gröfsen x und y aus den Daten für fünf Kohlenwasserstoffe mit acht Atomen C im Molekül. Dem Nachweise, dafs mit Hülfe dieser Constanten bessere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit 0 bis 5 doppelten Bindungen erzielt wird, als mit den Brühl'schen, widerspricht Dieser [3]). Es ergäbe sich leicht, dafs die Uebereinstimmung

---

[1]) Ber. 1886, 2837. — [2]) JB. f. 1881, 1108 f. — [3]) Ber. 1886, 3103.

eine zufällige sei und für andere Classen von Verbindungen nicht stattfinde.

Gouy's [1]) Experimentaluntersuchung über die *Beugung des Lichts* ist wegen des vorherrschend physikalischen Inhaltes zur Besprechung nicht geeignet. Dasselbe gilt von der Untersuchung W. Wien's [2]) über die bei der Beugung des Lichts auftretenden Absorptionserscheinungen.

R. T. Glazebrook [3]) machte die Wahrnehmung, dafs man bei Untersuchungen über die Polarisation des Lichtes durch Reflexion und Brechung oft von Tag zu Tag andere Werthe erhält. Um die Ursachen dieser Veränderungen zu ermitteln, untersuchte Er den *Einflufs der Feuchtigkeit der Luft auf die Brechung des polarisirten Lichts* in Glasplatten und fand denselben von merklicher Gröfse. Bei trockener Luft liegt die Polarisationsebene des gebrochenen Lichts der des einfallenden näher, als bei feuchter Luft.

J. Conroy [4]) hat genaue Messungen über die *Polarisation des Lichts durch Reflexion am Kalkspath* in verschiedenen Medien, Luft, Wasser und Chlorkohlenstoff, angestellt. Die Details der Resultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, aus denen sich nicht wohl ein nützlicher Auszug machen läfst.

A. Righi [5]) begründet auf Seine Untersuchungen über die *Reflexion polarisirten Lichtes am Pole eines Magnets* [6]), die fortgesetzt wurden, eine neue Theorie der hierbei auftretenden Polarisationserscheinungen. Der physikalisch-theoretische Charakter der Abhandlung verbietet ein näheres Eingehen auf die Details der Untersuchung.

A. Kundt [7]) beobachtete, dafs *Metallschichten*, welche bei elektrischen Entladungen im Vacuum durch Zerstäuben der Kathode auf den Glaswänden niedergeschlagen werden [8]), *Doppelbrechung* zeigen. Die Bildung der Metallspiegel geschah in einem

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 145; vergl. JB. f. 1884, 299. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 117. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 574. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 173. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 8, 65. — [6]) JB. f. 1885, 345. — [7]) Ann. Phys. [2] 27, 59. — [8]) Vgl. diesen JB., S. 288 (E. van Aubel).

etwa 10 cm weiten Glascylinder, der oben und unten durch abgeschliffene Glasplatten mit eingekitteten Glasröhrchen geschlossen wurde. Durch das Röhrchen der unteren Platte ging die Anode von Aluminium, durch das der oberen Platte die Kathode, meist Platin, aber auch Palladium, Gold, Silber, Eisen und Kupfer. Die Glasplatte, auf welcher der Niederschlag sich bilden sollte, wurde auf einen Glasdreifufs horizontal unter die vertical abwärts gerichtete Kathode gelegt, und der Apparat durch eine Quecksilberluftpumpe evacuirt. Da der Niederschlag unmittelbar unter der Kathode am stärksten wird und in gröfserer Entfernung dünner ist, zeigen sich Newton'sche Farbenringe, wie bei den Nobili'schen elektrolytischen Niederschlägen. Die *Doppelbrechung der durchsichtigen Metallspiegel* wurde zunächst mit Rücksicht auf die Frage nach ihrer Ursache untersucht. Die Annahme, dafs eine elastische Spannung des Niederschlages die Doppelbrechung veranlasse, scheint ausgeschlossen zu sein. Die Abhängigkeit der Erscheinung von den Versuchsumständen wird späteren Untersuchungen vorbehalten.

P. Sabatier[1]) untersuchte die *Absorption von Chromsäure und den Chromaten der Alkalien*, indem Er den „Durchlässigkeits-Coefficienten“ für Strahlen verschiedener Wellenlänge bestimmte. Die Intensität eines durch eine absorbirende Flüssigkeitsschicht durchgegangenen Lichtes J' ist gleich der Intensität J des auffallenden Lichtes, multiplicirt mit einer Gröfse $\alpha^{\frac{e}{n}}$, in welcher e die durchstrahlte Dicke in Centimetern, n die Zahl von Litern, in welchen 1 Aequivalent der absorbirenden Substanz (50,2 g Chromsäure) gelöst ist, α den Durchlässigkeitscoefficienten bezeichnet. — Zunächst bestätigten Bestimmungen dieses Coefficienten bei verschiedenen Schichtendicken die Proportionalität der Absorption mit diesen. — Für eine Anzahl von Strahlen sind die α in Chromsäure in folgender Zusammenstellung gegeben:

λ =	548	555	562	569	577	585	593
α =	0,02	0,137	0,34	0,623	0,815	0,905	0,945

[1]) Compt. rend. 103, 49; Chem. News 54, 44.

Roth ($\lambda = 548$) geht also fast ungeschwächt durch. Ferner werden die Coefficienten α für *Kalium-* und *Ammoniumdichromat* angegeben, und zwar sowohl für die gelösten als festen Salze:

λ	= 545	548	555	562	569	577	585	593
α (in Lösung)	= 0,05	0,03	0,15	0,352	0,63	0,82	0,894	0,955
α (im festen Salz)	= 0,05	0,024	0,143	0,36	0,631	—	—	—

Der Transmissionscoefficient ist also für die gelösten Salze derselbe, wie für die Salze im festen Zustande; auch sind die Werthe merklich dieselben, wie bei der Säure. — Das grüne *Kaliumchromat* zeigt in verdünnteren Lösungen ein wenig stärkere Absorption, als in concentrirteren, was einer partiellen *Dissociation* zugeschrieben wird. Die Zahlen für α in der ersten Reihe beziehen sich auf eine Lösung mit 1 Aeq. Säure pro Liter, die der zweiten auf eine Lösung mit 2 Aeq. Säure:

λ	= 494	499	503	506	508	511	513	518	524
1 Aeq., α	= —	0,06	0,18	0,325	0,44	0,61	0,69	0,85	0,92
2 Aeq., α	= 0,025	0,108	0,207	0,43	0,51	0,62	0,69	0,84	0,93

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

B. Hasselberg[1]) bespricht die Vorzüge und Nachtheile von *Schwefelkohlenstoffprismen* bei spectroskopischen Beobachtungen von hoher Präcision.

J. N. Lockyer[2]) empfiehlt, ein Rutherfurd'sches Gitter quer durchzuschneiden und die eine Hälfte gegen die andere verschiebbar zu machen, um ein Hülfsmittel für *spectroskopische Beobachtungen* über das verschiedene Verhalten verschiedener Linien zu erhalten, welches die Linien gleichzeitig zur Anschauung bringt.

J. M. Eder[3]) veröffentlichte im Anschluſs an frühere Untersuchungen[4]) eine Abhandlung über einige geeignete praktisch

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 415. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 416. — [3]) Monatsh. Chem. 7, 429. — [4]) JB. f. 1885, 349.

Methoden zur *Photographie des Spectrums* in seinen verschiedenen Bezirken mit *sensibilisirten Bromsilberplatten*.

E. Spée[1]) machte in einigen Bemerkungen über die *Diffractionsspectra* auf störende Erscheinungen aufmerksam, welche schon früher beobachtet und als „Geister" bezeichnet wurden.

S. P. Langley[2]) hat die *Beobachtungen über unsichtbare Wärmespectren und die Aufsuchung bisher unbekannter Wellenlängen* mit verfeinerten Hülfsmitteln noch weiter geführt als früher[3]). Die Resultate der Untersuchung sind von wesentlich physikalischem Interesse; das Wichtigste über Langley's Methode findet sich in den früheren Berichten.

Langley macht in einer dieser Mittheilungen[4]) darauf aufmerksam, dafs das Wärmemaximum kalter dunkler Körper einer Wellenlänge von mehr als 0,0027 mm correspondirt, während die Sonne nach Seinen Untersuchungen keine Strahlen von so grofser Wellenlänge aussendet. Das Wärmemaximum soll ferner seine relative Stellung im Spectrum verändern, wenn die Temperatur vergröfsert wird. Langley hält es für wahrscheinlich, dafs mittelst des Bolometers Strahlungen von bis zu 0,0150 mm constatirt werden könnten.

H. Becquerel[5]) giebt Seiner auf die Phosphorescenzerscheinungen gegründeten Methode der *Spectrographie im Ultraroth*[6]) vor Langley's Bolometermethode den Vorzug, weil sie ein Gesammtbild der unsichtbaren Strahlung gewährt und, wenigstens bis zu 0,001 880 mm Wellenlänge, mehr Details erkennen läfst.

A. Cornu[7]) hat Seine früher besprochene Methode zur Trennung der *tellurischen Banden* von den solaren[8]) bei weiteren Studien über die Banden α, B, A angewandt.

L. Bell[9]) veröffentlichte sehr genaue und ausführliche Messungen der Linien im *ultravioletten Spectrum des Cadmiums*.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 439. — [2]) Sill. Am. J. [3] 31, 1; 32, 83; Phil. Mag. [5] 21, 394; 22, 149; Ann. chim. phys. [6] 9, 433. — [3]) JB. f. 1882, 177; f. 1883, 242; f. 1884, 289. — [4]) Compt. rend. 102, 162. — [5]) Daselbst 209. — [6]) JB. f. 1883, 241; f. 1884, 291. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 7, 5. — [8]) JB. f. 1884, 289. — [9]) Sill. Am. J. [3] 31, 426.

G. Kobb[1]) untersuchte das *Emissionsspectrum des Germaniums*, welches zu diesem Zwecke als die eine Elektrode eines grossen Inductors einer Platinelektrode gegenübergestellt wurde. Die gemessenen Linien sind folgende: $\lambda = 6336$, 6020 (sehr stark), 5892 (sehr stark), 5255,5, 5228,5, 5209, 5177,5 (breit diffus), 5934, 5131 (breit diffus), 4813 (breit diffus), 4742 (breit diffus), 4684,5 (scharf schwach), 4291 (diffus schwach), 4260,5 (diffus schwach), 4225,5, 4178 (diffus schwach).

E. Wiedemann[2]) verweist gegenüber einer Abhandlung von H. Lagarde[3]) über das *Spectrum des Wasserstoffs* auf die Nachtheile, welche die Anwendung von Inductionsspiralen bei derartigen Untersuchungen mit sich bringt, und welche bei Benutzung der Holtz'schen Influenzmaschine vermieden werden.

H. Deslandres[4]) photographirte das *Stickstoffspectrum* des negativen Poles, um die behauptete Identität desselben mit dem Nordlichtspectrum zu prüfen. Es gelang Ihm hierbei, eine bei $\lambda = 391$ besonders stark im sehr verdünnten Gase hervortretende Bande mittelst eines Rowland'schen Gitters in einzelne feine Linien aufzulösen, und Er fand, dafs die diesen Linien entsprechenden Schwingungszahlen (die reciproken Werthe der Wellenlängen) eine arithmetische Progression bilden.

H. W. Vogel[5]) bemerkte, dafs die Mischung einer verdünnten Lösung von *Anilinblau*, welche noch Roth durchläfst, und einer Lösung von gelbem *Chrysanilin*, die Gelb und Roth durchläfst, im durchgehenden Lichte nicht grün, sondern feurigroth erscheint. — *Methylviolett* und das violette Licht einer mit Stickstoff gefüllten Geifsler'schen Röhre erscheinen durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak hindurch gesehen blau, nicht violett, obwohl die violetten Strahlen durchgelassen werden. Hieraus wäre zu schliefsen, dafs das Spectrumviolett wenig Antheil an der Farbenempfindung hat.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 670. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 143. — [3]) JB. f. 1885, 320. — [4]) Compt. rend. 103, 375; Chem. News 54, 100. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 130.

J. Janssen[1]) fand bei der Fortsetzung Seiner im vorigen JB. besprochenen Versuche[2]) über die *Absorptionsspectren des Sauerstoffs*, dafs das zweite von Ihm entdeckte Spectrum, welches aus schwer aufzulösenden Banden besteht, sich wesentlich anders verhält als das erste, dem die Gruppen A, B, α des Sonnenspectrums entsprechen. Dasselbe wurde in Röhren von verschiedener Länge unter verschiedenem Druck hervorgebracht, und es zeigte sich, dafs es sich in derselben Weise entwickeln würde, wenn man, von einem beliebigen Ausgangspunkte ausgehend, die Länge der durchstrahlten Schicht umgekehrt proportional dem Quadrate der Dichtigkeit änderte. Daher erklärt sich, warum die Banden nicht durch die Atmosphäre bei sinkender Sonne erzeugt werden; es ändert sich nur die Dicke, nicht die Dichte der durchstrahlten Schicht und die Aenderung der Dicke ist nicht ausreichend für das Zustandekommen der Erscheinung. — In einer Röhre von 0,42 m Länge wurde das Spectrum bei 70 Atmosphären Druck erhalten, während 860 Atmosphären erforderlich gewesen wären zufolge dem mit einer 60 m langen Röhre angestellten Versuch, wenn lediglich die Menge des absorbirenden Sauerstoffs, also das Product aus der Länge der Schicht und der Dichte, mafsgebend wäre.

H. Becquerel[3]) wurde durch Seine Versuche über die Absorption zu der Vorstellung geführt, dafs die selective Absorption bedingt sei durch synchrone Bewegungen, welche der absorbirenden Substanz eigenthümlich sind, und schlofs hieraus, dafs eine *Variation der Absorptions- und Phosphorescenzspectra* beobachtet werden müsse, wenn man die Substanz unter verschiedenen Umständen betrachte. Entsprechend fand Er bei einer concentrirten *Didymnitrat*-Lösung eine Absorptionsbande bei $\lambda = 579$, dem Brechungsindex 1,4388. Bei einer verdünnten Lösung erschien dieselbe Bande bei $\lambda = 574{,}5$, entsprechend $n = 1{,}3454$. — Auch bei Krystallen wird die Hypothese bestätigt. Der Liste von Krystallen, welche Absorptionsbanden

[1]) Compt. rend. **102**, 1352; Chem. News **54**, 19. — [2]) JB. f. 1885, 324. — [3]) Compt. rend. **102**, 106; Chem. News **53**, 77.

zeigen, fügt Becquerel einige hinzu, welche Didym enthalten, nämlich schottischen *Strontianit* und *Leucophan*. Die Absorptionsstreifen haben folgende Lage:

Schottischer Strontianit: 588, 584,5, 580,7, 577,5, 573,5, 570,7, 567;
Leucophan: 599, 593, 589,2, 585,5, 582, 578,2, 573,5, 528.

Dabei ändert sich das Absorptionsspectrum mit der Lage der Krystalle. Bei den optisch einaxigen Krystallen zeigt der extraordinäre Strahl ein anderes Absorptionsspectrum als der ordinäre, so beim *Scheelit*:

Der ordinäre 593, 588,5, 585, 579, 573,5;
der extraordinäre 596, 593, 588,5, 586, 585, 579, 578, 573,5.

Derselbe[1]) verfolgte in einer zweiten Mittheilung über die *Variation der Absorptionsspectra in anisotropen Medien* die Abhängigkeit der Spectralerscheinungen von der Lage der optischen Axen gegen die Richtung des durchgehenden Lichtes bei optisch zweiaxigen Krystallen.

Die Abhandlung von C. Liebermann und St. v. Kostanecki[2]) über die *Spectra der methylirten Oxyanthrachinone* läfst keinen Auszug zu. Die Untersuchung bezieht sich auf die Di- und Trioxyanthrachinone, deren Methylderivate Spectralerscheinungen zeigen, welche denjenigen der zugehörigen Grundsubstanzen ähnlich sind. Das Spectrum wird durch den Eintritt einer Methylgruppe nur äufserst wenig verschoben; die Verschiebung wächst zwar mit der Zahl der Gruppen, es ändert sich aber der allgemeine Charakter des Spectrums auch hierbei nicht wesentlich. Dagegen kann die Aehnlichkeit der Homologen mit den Grundsubstanzen und die Verschiedenheit dieser unter einander bezüglich der Spectra zur Erkennung ihrer *Constitution* verwerthet werden.

H. Danzebrink[3]) zieht aus Versuchen mit Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, die zwischen 0 und 12,9 Proc. Kupferoxyd enthielten, mit Alkanninlösungen, die bis zu 20 Proc.

---

[1]) Compt. rend. 103, 198. — [2]) Ber. 1886, 2327. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 493.

enthielten, mit Roseo-Kobalt-Ammonium, Roseo-Kobalt-Oxyd-Nitrat und Roseo-Kobalt-Chlorid, mit Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff den Schlufs, dafs *Absorption und Brechung* unabhängige Erscheinungen sind. Der Gang der Brechungsexponenten in Lösungen mit steigender Concentration erfolgt durchaus in der gleichen Weise bei schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wie bei Natriumsulfat. Es ist daher anzunehmen, dafs die Brechung erst dann von der Absorption beeinflufst wird, wenn diese so stark wird, dafs anomale Dispersion eintritt.

Von W. Crookes sowohl als von Lecoq de Boisbaudran liegen wiederum mehrere Untersuchungen über die *Spectra der seltenen Erden* vor [1]). Der Hauptzweck dieser Arbeiten dürfte sein, die Erkennung und Trennung der verschiedenen chemischen Elemente, deren in den Mineralien Gadolinit, Samarskit, Didymit etc. gemischt vorkommenden Oxyde sich auf chemischem Wege nicht vollständig von einander scheiden lassen, auf spectralanalytischem Wege zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke bedienen sich beide Forscher der von Crookes geschaffenen Methode der Phosphorescenzspectra (oder Fluorescenzspectra, nach L. de Boisbaudran), welche bei Bestrahlung der Körper durch das Kathodenlicht der elektrischen Entladungen im Vacuum erzeugt werden, während de Boisbaudran daneben auch von der im vorigen JB. besprochenen, von Ihm selbst erfundenen Spectralmethode Gebrauch macht. — Die Schlufsfolgerungen, welche die beiden mit demselben Material in gleicher Richtung arbeitenden Chemiker aus Ihren Ergebnissen ziehen, machen es indessen fast unmöglich, über die positiven Resultate ohne Rücksicht auf die divergirenden Anschauungen der Beobachter zu berichten, während andererseits die Verschiedenheit der Auffassungen sich als auf einem Wortstreit beruhend zu enthüllen scheint. — Die Abhandlungen von Crookes betreffen folgende Gegenstände: 1) das Spectrum der *Erbia* [2]); 2) das Spectrum

---

[1]) Siehe JB. f. 1883, 248; f. 1885, 331 ff. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 77; Chem. News 53, 75; Compt. rend. 102, 506.

der *Erde* Y_a [1]); 3) die spectroskopische Entdeckung neuer Elemente im *Gadolinit* und *Samarskit* [2]); 4) das Absorptionsspectrum des *Didyms* [3]); 5) was ist *Yttria?* [4]); 6) das Spectrum des *Samariums* [5]). — Lecoq de Boisbaudran behandelt: 1) das Spectrum der seltenen Erden der *Terbiumgruppe* [6]); 2) die den *Elementen* Z_a *und* Z_β eigenthümlichen Spectrallinien [7]); 3) das Spectrum des *Yttriums* [8]).

Der französische Forscher hatte in den früheren Untersuchungen darauf aufmerksam gemacht, dafs aufser den bereits mit Sicherheit bekannten Oxyden, welche in der *Terbia* in wechselnden Mengen gemischt vorhanden sind, also aufser Yttria, Holmia, Ytterbia, Samaria, Erbia und der noch unbenannten gelben Erde noch andere verwandte Oxyde in den seltenen Erden nachweisbar zu sein schienen, und auf Grund der Untersuchung von Fluorescenzspectren hatte Er zwei neue Substanzen Z_a und Z_β angenommen. Neuerdings ist es Ihm gelungen, die chemische Trennung der Erden weiter zu treiben als bisher und eine Oxydmischung zu erhalten, welche bei dem Ueberspringen der Inductionsfunction auf ihre salzsaure Lösung ein Spectrum ohne die Linien von Yt, La, Tu, $Y\alpha$, Sc, Yb, zeigt, während das Absorptionsspectrum die von Di, Sm, Er, Tu herrührenden Banden nicht erkennen läfst. Hieraus wäre zu schliefsen, dafs die in Rede stehende Erde nur Holmium, Terbium, die Erden, welchen die Fluorescenzspectra Z_a und Z_β entsprechen, und eine noch unbekannte Substanz enthalten kann. Die weitere Prüfung des elektrischen Spectrums zeigte jedoch, dafs die nachfolgend verzeichneten Linien und Banden desselben wahrscheinlich keinem der bekannten Oxyde ihren Ursprung verdanken, sondern einer davon unterschiedenen Substanz Z_γ zuzuschreiben sind. Es sind die Linien $\lambda = 583{,}5, 575{,}0, 570{,}0, 526{,}9, 525{,}9$. Letztere ist die stärkste. — Nach den neueren Untersuchungen entsprechen der Erde Z_a die

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 236; Chem. News **53**, 133; Compt. rend. **102**, 646. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 502; Chem. News **54**, 13. — [3]) Chem. News **54**, 27. — [4]) Daselbst 39. — [5]) Daselbst 28, 40, 54, 63, 76. — [6]) Compt. rend. **102**, 153; Chem. News **53**, 63. — [7]) Compt. rend. **102**, 899; **103**, 113; Chem. News **53**, 217. — [8]) Compt. rend. **102**, 1536; Chem. News **54**, 15.

Fluorescenzbanden bei $\lambda = 573$ und $476^1/_2$, während Z_β durch die Banden $\lambda = 620^1/_2$, $585^3/_4$, $543^1/_3$, 487 charakterisirt ist. Fügt man einer Lösung, welche beide Erden in gröſserer Quantität enthält, eine kleine Menge Ruthenium-, Platin- oder Eisenchlorid zu, so werden alle Banden von Z_β ausgelöscht, während die von Z_α bestehen bleiben. Es wird diese Erscheinung discutirt mit Rücksicht auf die Frage, ob nicht beide Gruppen von Linien demselben Körper angehören können. De Boisbaudran glaubt, daſs vielmehr gerade aus dieser Erscheinung auf die Verschiedenheit der Ursachen der beiden Spectra geschlossen werden muſs. Crookes dagegen scheint dieser Schluſsfolgerung nicht ohne Weiteres zustimmen zu wollen, und der Bemerkung, daſs Z_α und Z_β von Yttria verschiedene Oxyde seien, deren Spectra gerade dann am stärksten auftreten, wenn die Erde nur sehr wenige oder gar keine Yttria enthält, setzt Er die Frage: was denn Yttria sei, entgegen. Nach Crookes ist *Yttria* die Bezeichnung für alle diejenigen Erden, welche chemisch mit der von allen Chemikern so genannten Yttria identisch sind, gleichviel ob zufolge der Behandlung dieses oder jenes Spectrum auftritt. Seine Untersuchungen, sagt Crookes, hätten gezeigt, daſs das complexe Molekül Yttria in einfachere Moleküle zerfalle, von denen noch keineswegs ausgemacht ist, ob jedes ein Oxyd eines anderen Elementes ist, so lange nicht das chemische Verhalten Anzeichen hierfür giebt. — Es scheint nach Allem die Untersuchung noch nicht abgeschlossen zu sein, weshalb wir uns darauf beschränken, eine von Crookes zusammengestellte tabellarische Uebersicht der neu entdeckten „Elemente auf Probe“ mitzutheilen. Die Buchstaben D, S, G deuten darauf hin, daſs die Substanzen vom Didymit, Samarskit respective Gadolinit abstammen. (Siehe Tabelle auf folg. Seite.)

Charakteristische Spectrallinien	Mittlere Wellenlänge der Banden	$\frac{1}{\lambda^2}$	Vorläufige Benennung	Bemerkungen
Absorptionsbanden im Violett und Blau	443	5096	D_α	wahrscheinlich neu
	475	4432	S_β	„ „
Helle Linien im Violett .	456	4809	S_γ	Ytterbium
„ „ „ Dunkelblau	482	4304	G_α	wahrscheinlich neu
Halbe Linien im Grünblau (Mitte eines Paares) . .	545	3367	G_β	Gadolinium oder Z_β
Helle Linien im Grün . .	564	3144	G_γ	wahrscheinlich neu
„ „ „ Citrongelb	574	3035	G_δ	„ „ od
Helle Linien im Gelb . .	597	2806	G_ε	„ „
„ „ „ Orange .	609	2693	S_δ	„ „
„ „ „ Roth . .	619	2611	G_ζ	„ „
„ „ „ Dunkelroth	647	2389	G_η	„ „

Nach Crookes besteht das Phosphorescenzspectrum der E aus vier grünen Banden ($\lambda = 5564, 5450, 5318, 5197$), welche keiner aus dem Yttrium- oder Samarium-Spectrum coincidiren Eine aus den Samarskit-Erden erhaltene Fractionirung, d Spectrum beschrieben wird, zeigte sich durch die spectroskopi Untersuchung als identisch mit der von Marignac[1]) da stellten Erde Y_α. Dagegen zeigte ein Vergleich mit einer P von S. L. Smith's Erde „Mosandra“[2]), dafs diese zusam gesetzt war, und Yttria enthielt. — Die Abhandlung über *Samarium* ist ein Wiederabdruck der in den „Philosop Transactions of the Royal Society“ veröffentlichten grundlege Arbeiten, deren Mannigfaltigkeit eine kurze Berichterstat nicht zuläfst.

---

[1]) JB. f. 1880, 294 ff. — [2]) JB. f. 1882, 1574.

Lecoq de Boisbaudran[1]) veröffentlichte ferner mehrere Studien über die *Fluorescenz von Wismuth- und Manganverbindungen* unter dem Einflufs elektrischer Entladungen im Vacuum. Mangansulfat und Wismuthsulfat für sich allein geben kein Fluorescenzspectrum, wenn sie vorher bis zur Rothgluth erhitzt werden. Dagegen sind diese Verbindungen im Stande, die Fluorescenzerscheinungen anderer Substanzen, mit denen sie gemischt werden, wesentlich zu modificiren, respective lebhafte Fluorescenz hervorzurufen, auch wenn die beigemischten Substanzen für sich allein nicht fluoresciren. Bezüglich der vielfach variirten Beobachtungen mit den verschiedensten Verbindungen mufs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden, da allgemeinere Gesetzmäfsigkeiten in den Fluorescenzspectren bis jetzt nicht hervorgetreten sind. (Vielleicht wird die Erforschung der Ursachen dieser Erscheinungen wichtig für die von Crookes und de Boisbaudran ausgebildete Methode der Spectralanalyse; *A. E.*)

E. Demarçay[2]) ist es gelungen, bei verschiedenen Fractionirungen von *Didym-* und *Samarium*-Erden die charakteristischen *Spectrallinien* zu trennen. Das Samarium soll zwei einfache Körper enthalten, einen, dem die Banden 407 und 400, einen anderen, der mit S_1 bezeichnet wird und welchem die Banden 417 und 374 des von de Boisbaudran[3]) entdeckten Spectrums entsprechen. Im Spectrum des Didyms entdeckte Demarçay eine ziemlich schmale Bande, bei $\lambda = 434$ ungefähr, von der vermuthet wird, dafs sie einem neuen Element entspricht.

T. S. Humpidge[4]) bemerkte aus Anlafs der Beobachtung von Crookes über das Spectrum von Erbium, welches bei Beleuchtung mit Tageslicht oder elektrischem Licht auftritt, dafs Er ebenfalls die *Spectra von Erbium und Didym* erhalten habe, wenn die festen Substanzen bestrahlt wurden.

W. N. Hartley[5]) constatirt dem gegenüber, dafs ähnliche Beobachtungen auch schon früher gemacht worden sind.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 468, 629, 1064. — [2]) Compt. rend. **102**, 1551. — [3]) JB. f. 1885, 318; vergl. auch JB. f. 1879, 244. — [4]) Chem. News **53**, 154 (Corresp.). — [5]) Chem. News **53**, 179 (Corresp.).

Die Abhandlung von E. Mach und J. Arbes[1]) über *totale Reflexion und anomale Dispersion* ist auch in den Annalen der Physik erschienen[2]).

Die Abhandlung von Fr. Stenger[3]) „Zur Kenntnifs der *Fluorescenzerscheinungen*“ enthält eine kritische Erörterung der Untersuchungen, welche die Frage nach der Allgemeingültigkeit des Stokes'schen Gesetzes[4]) betreffen. Sowohl die Untersuchungsmethoden als auch die theoretischen Anschauungen der Beobachter werden besprochen.

H. Landolt[5]) findet, entgegen den Resultaten von A. Hesekiel[6]), der ein *optisches Drehungsvermögen des Picolins* nachgewiesen zu haben glaubte, das Picolin inactiv.

A. Ladenburg[7]) folgert in einer Mittheilung über das *specifische Drehungsvermögen der Piperidinbasen* aus der Constitution des *α-Propylpiperidins*, welches sich in zwei optisch active Isomere spalten liefs, dafs alle α-Alkylderivate des Piperidins in ähnlicher Weise spaltbar sein müssen. Diese Ansicht wurde an dem *α-Pipecolin* und an *α-Aethylpiperidin* bestätigt, welche sich mit Hülfe ihrer rechtsweinsauren Salze in optisch active Körper spalten liefsen. Die specifischen Drehungsvermögen sind für α-Pipecolin, $C_6H_{13}N$, $\alpha_D = 21{,}74^0$; für α-Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N$, $\alpha_D = 6{,}75^0$. Aus α-Isopropylpiperidin und β-Pipecolin gelang es nicht, optisch active Isomere zu gewinnen.

L. Bell[8]) unterwarf die *optischen Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure* einer eingehenden Prüfung, um die Ursachen für die Umkehrung der Rotationsrichtung, welche bei beiden Substanzen in derselben Weise bei niedriger Temperatur oder grofser Concentration der Lösung eintritt, aufzufinden. Beide Säuren verhalten sich analog, die optische Activität nimmt mit der Temperatur und der Verdünnung zu; bei niedrigen Tempe-

---

[1]) JB. f. 1885, 304. — [2]) Ann. Phys. [2] **27**, 346. — [3]) Ann. Phys. [2] **28**, 201. — [4]) JB. f. 1880, 190 (Lubarsch), 191 (Lommel); f. 1883, 254 (Hagenbach); f. 1885, 333 ff. (Lommel, Wesendonck). — [5]) Ber. 1886, 157. — [6]) JB. f. 1885, 818. — [7]) Ber. 1886, 2584, 2975. — [8]) Ann. Chem. J. **7**, 120 (1885); Chem. News **53**, 294, 304; Monit. scientif. [3] **16**, 1148.

ᵛird unter geeigneten Bedingungen die rechtsdrehende e linksdrehend, die linksdrehende Aepfelsäure rechts- Von beiden Säuren besteht eine *inactive* Modification, ch in zwei krystallographisch enantimorphe Formen mit optischen Eigenschaften im entgegengesetzten Sinne ifst. Um die Umkehrung der Drehungsrichtung zu er- assen sich vier Annahmen machen: 1) Configurations- des Moleküls; 2) Hydratbildung oder Bildung einer en Verbindung; 3) Auftreten von Krystalllagerungen; ıg *polymerer Moleküle*, deren Drehungsrichtung der- er freien Moleküle entgegengesetzt ist. Die ersten drei n findet Bell mit den beobachteten Thatsachen nicht . Dagegen soll die letzte Hypothese die Erscheinungen erklären. Demzufolge würde sich in einer Lösung von *ender Aepfelsäure* mit abnehmender Temperatur eine e Menge eines complicirteren rechtsdrehenden Polymers vodurch die Drehung erst vermindert und dann um- ird. Auch die unregelmäfsige Dispersion und die partielle isation, welche die Aenderung der Drehung begleiten, ierdurch erklärt, indem die Constanten der Dispersions- ch ändern und ihr Zeichen wechseln. — Aus der Er- , dafs die Aenderungen der Rotation mit der Tempe- gsamer in verdünnten als in concentrirten Lösungen geht, ist zu schliefsen, dafs in verdünnten Lösungen neren leichter zerfallen.

H. Perkin[1]) folgert aus dem Umstande, dafs nach rüheren Untersuchungen[2]) *das molekulare Drehungsver-* n O und H_2 addirt eine kleinere Zahl ergiebt, als kulare Drehvermögen des *Wassers*, nämlich 0,645 bis tt 1, die Möglichkeit durch Untersuchung der mole- Drehung zu entscheiden, ob bei Mischungen von chemi- örpern mit Wasser *Hydrate* oder Verbindungen ent- Im letzteren Falle würde die Drehung einfach der

---

em. News 54, 203; Chem. Soc. J. 49, 777. — [2]) JB. f. 1884, 305; 1.

Summe der Drehungen der Verbindung und des Wassers (= 1) sein, im ersteren Falle wäre sie kleiner. Da vermuthet wurde, dafs einige *Fettsäuren* mit Wasser trihydrische Alkohole bilden, wurden diese der Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, dafs *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Propionsäure* sich mit dem Wasser mischen ohne Bildung neuer Verbindungen. Die Untersuchung der *Schwefelsäure* und ihrer Hydrate leitet Perkin zu dem Schlusse, dafs die Schwefelsäure sich mit nur einem Molekül Wasser verbindet, und zwar zu $(HO)_4 SO$. — Zum Schlufs macht Perkin einige Bemerkungen über die Bindung von *Krystallwasser*, die Er als eine physikalische betrachtet.

L. Sohncke[1]) theilt in einer Abhandlung über die *elektromagnetische Drehung natürlichen Lichts* eine Versuchsanordnung mit, welche gestattet, die Frage zu entscheiden, ob elektromagnetische Kräfte auf unpolarisirtes natürliches Licht in derselben Weise eine nachweisbare Wirkung ausüben, wie es bei polarisirtem Licht bekanntlich der Fall ist. Es soll versucht werden, die Grunderscheinungen, auf welchen der Versuch beruht, kurz zu charakterisiren. — Wenn von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgegangenes Licht durch zwei einander nahe parallele Spalten eines undurchsichtigen Schirmes geht, so besteht die hinter dem Schirm mit einer Lupe direct aufgefangene Interferenzerscheinung aus einer Reihe heller und dunkler Streifen. Die Mitte der Erscheinung wird von einem hellen Streifen gebildet, da die mit gleicher Phase in der Mitte zusammentreffenden Strahlen sich verstärken. Setzt man nun vor den einen Spalt eine rechtsdrehende Quarzplatte von solcher Dicke, dafs sie die Polarisationsebene geradlinig polarisirten gelben Lichts um 90° drehen würde, vor den anderen Spalt eine linksdrehende Platte gleicher Dicke, so findet nach einer von Abbe gemachten Beobachtung auch jetzt bei natürlichem Licht Interferenz statt; da die Weglängen gleich, die Phasen der in der Mitte des Gesichtsfeldes zusammentreffenden Strahlen aber entgegengesetzt sind, wird die Mitte der Erscheinung von einem

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 203.

schwarzen Streifen eingenommen. — Bringt man einen Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, welcher die Polarisationsebene des mittleren Gelb um 45° nach rechts resp. links dreht, so vor die Spalten, dass die Grenzlinie der beiden Quarzhälften vor den Trennungsstreifen der Spalten steht, so verschwinden die Interferenzstreifen und machen einer fast gleichförmigen Helligkeit Platz. Wenn nun eine elektromagnetische Drehung des natürlichen Lichts in wahrnehmbarer Stärke stattfände, so mufste die Interferenzerscheinung wieder auftreten, wenn die beiden Strahlenbündel durch gleiche Körper gingen, die sich in einem magnetischen Felde befanden. Dieser Schlufs wurde vollkommen bestätigt, als in den Gang der Strahlenbündel zwei vollkommen gleiche parallelepipedische Glasstücke von reinem Bleisilicat (ohne Bor) eingeschaltet, mit Drahtspiralen von etwa 400 Windungen eines 2 mm dicken asphaltirten Kupferdrahtes umgeben und der Wirkung eines von einer Dynamomaschine gelieferten elektrischen Stromes von etwa 20 Ampères ausgesetzt wurden. Weitere Versuche zeigten, dafs die elektromagnetische Drehung der Schwingungsrichtung im natürlichen Lichtstrahl in demselben Sinne erfolgt, in welchem der Strom das Glasstück umfliefst.

Die Untersuchung von A. Kundt[1]) über die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen* ist auch in den Annalen der Physik veröffentlicht worden, ebenso in den Archives des sciences physiques et naturelles[2]).

Chauvin[3]) beobachtete eine *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene* im isländischen *Kalkspath* (welcher bisher als inactiv gegolten hat) bei verschiedenen Stellungen des Krystalles mit Hülfe eines Halbschatten-Polarimeters.

W. Stscheglajeff[4]) untersuchte, ob und in welcher Weise sich die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Eisenchloridlösungen* mit der Intensität eines Magnetfeldes ändere. Die Resultate, welche sonstige allgemeine

---

[1]) JB. f. 1885, 344. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 191; Arch. ph. nat. [3] 15, 64. — [3]) Compt. rend. 102, 972. — [4]) Ann. Phys. [2] 28, 168.

Gesetzmäſsigkeiten nicht erkennen lassen, beweisen, daſs das Verdet'sche Gesetz von der Proportionalität zwischen der Drehung und der Intensität des Feldes nicht gültig ist für das Eisenchlorid.

L. Backelandt[1]) beobachtete, daſs eine allmähliche *Oxydation* von concentrirten *Salzsäurelösungen* unter dem Einfluſs des *Lichtes* vor sich geht, wenn die Flüssigkeit von der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen ist. Demnach wird empfohlen, die Lösungen im Dunkeln in ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. Auch gasförmige *Chlorwasserstoffsäure* scheidet bei Belichtung Chlor aus.

G. Dacomo[2]) theilte neue Versuche über die *Zersetzung des Jodoforms* unter der Einwirkung des *Lichtes* mit, welche Seine früher erhaltenen allgemeinen Resultate bestätigen[3]).

A. Denaro[4]) hat eine von Grimaldi behauptete *Zersetzung der Kieselsäure durch Einwirkung des Lichtes* nicht bestätigt gefunden.

H. W. Vogel[5]) erörterte in einem Vortrage die *photometrischen* Methoden zur Messung der *chemischen Wirkung des Sonnenlichtes.*

Derselbe[6]) veröffentlichte einige Bemerkungen über die Geschichte und die Zukunft der *Photographie in natürlichen Farben.*

W. de W. Abney[7]) giebt in einer Mittheilung über die Wirkung verschiedener Theile des *Spectrums auf die Silbersalze* die Beschreibung einer eigenthümlichen Vertheilung der Lichtwirkung bei der Photographie des Spectrums auf Platten, die mit einem Gemisch von 6 Proc. *Silberjodid* und 94 Proc. *Silberbromid* präparirt wurden[8]).

J. M. Eder[9]) theilte weitere Beobachtungen über die Wirkung verschiedener *Farbstoffe* auf das Verhalten des *Brom-*

---

1) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 194. — 2) Gazz. chim. ital. **16**, 247. — 3) JB. f. 1884, 348. — 4) Gazz. chim. ital. **16**, 328. — 5) Chem. Centr. 1886, 785 (Ausz.). — 6) Ann. Phys. [2] **28**, 130. — 7) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 251. — 8) Vgl. JB. f. 1881, 1336. — 9) Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] **92**, 1346; **93**, 4; Monatsh. Chem. **7**, 1, 331.

bers und *Chlorsilbers* gegen das Sonnen*spectrum* und spectro-opische Messungen über den Zusammenhang der *Absorption* ıd *photographischen Sensibilisirung* mit. Die Richtung dieser ntersuchungen wurde früher besprochen [1]; bezüglich der Details ıufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

[1]) JB. f. 1885, 349.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

W. Holtz[1]) besprach ausführlich die Anfertigung Breguet'scher *Spiralthermometer* für Vorlesungszwecke, besonders solcher, welche bei grofser Empfindlichkeit zugleich auf Temperaturschwankungen möglichst unmittelbar reagiren und die man daher zweckmäfsig verwenden kann, um die Erzeugung der Compressionswärme und die Gesetze der *strahlenden Wärme* nachzuweisen. Die auf gleichem Princip construirten *Hygrometer* sind feine Messingspiralen, welche äufserlich eine fest anhaftende Leimschicht besitzen. Sie sind höchst empfindlich gegen die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit, wenn sie auch voraussichtlich bei extremen Feuchtigkeitsverhältnissen an Zuverlässigkeit verlieren.

Fr. C. G. Müller[2]) bedient sich für Vorlesungszwecke eines *Thermometers*, welches mit concentrirter, durch Zusatz von etwas Zucker schwarz gefärbter *Schwefelsäure* gefüllt ist. Die Schwefelsäure hat den Vorzug eines $3^1/_2$ mal gröfseren Ansdehnungscoefficienten gegenüber dem Quecksilber und gestattet die Ablesung auf weite Entfernungen. Die Theilung ist auf einem im Winkel von 120° geknickten Cartonstreifen angebracht und von 10 zu 10° aufgetragen, die Felder für die Dekaden unmittelbar

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 561; Ausz. aus Mittheil. des naturwiss. Vereins von Neuvorpommern und Rügen, 17, 63. — [2]) Ber. 1886, 2175.

r und unter 0°, 100°, 200° sind carminroth, die Felder bei und 150° grün getuscht. — Derselbe beschreibt ferner ein *rlesungsgalvanometer.* Innerhalb des horizontal angeordneten ltiplicators balancirt ein starker zusammengesetzter Magnet f einer Schneide, und steht mit einem vorn vor dem Multi-icator aufgestellten Aluminiumlineal in fester Verbindung. Dieser gnetische Wagebalken ist mit Schrauben zur Regulirung des hwerpunkts versehen, und wird erst beim Gebrauch durch eine retirvorrichtung auf die Schneide gesetzt. Die Drehkraft des romes wird durch Wägung bestimmt, indem man durch Ver-hiebung von an beiden Enden befindlichen Reiterpaaren den gnetischen Wagebalken wieder in die Nulllage bringt. Die itergewichte werden mit Hülfe des Voltameters so abgeglichen, fs sie direct chemische Einheiten an der Scala zeigen. — Zur monstration der *constanten galvanischen Ketten* benutzt Er genden Apparat. Auf dem Boden eines Glascylinders von va 8 cm Durchmesser und 16 cm Höhe befindet sich eine nde Kupferplatte, mit welcher der durch eine Glasröhre isolirte ldraht verbunden ist. Die Zinkplatte ist an einem dicken ge-nifsten Kupferdraht befestigt, welcher mit einiger Reibung rch den Deckel geht. In den Cylinder kommt verdünnte Schwefel-ure. Werden nun die Polklemmen mit einem Galvanometer rbunden, so functionirt das Element als ein sogenanntes un-nstantes, und eine weithin sichtbare Wasserstoffentwickelung ht von der Kupferplatte aus. Nun bestreut man die Kupfer-tte mittelst einer Trichterröhre mit gepulvertem Kupferoxyd. fort hört die Wasserstoffentwickelung auf und der Strom wird t doppelt so stark, bis nach und nach das schwarze Kupfer-yd wieder zu rothem Kupfer wird. Durch Höher- und Niedriger-llen der Zinkplatte kann man die Stromstärke im umgekehrten rhältnifs des Plattenabstandes verändern und dadurch das m'sche Gesetz ersichtlich machen. An Stelle des Kupferoxyds nn auch eine Schicht concentrirter Kupferlösung auf die Platte bracht und dadurch gleichfalls die Wasserstoffentwickelung be-itigt werden. Auch die Gesetze der Zink-Platinkette lassen ch in ähnlicher Weise ausgezeichnet demonstriren.

Lord Rayleigh[1]) beschrieb einen *Vorlesungsversuch üb Induction.* Dafs ein in den Schliefsungskreis einer Maschine m alternirenden Strömen eingeschalteter Elektromagnet den Stro viel stärker schwächt, als dem Widerstand der Drahtwindung entspricht, ist bekannt. Zum Beweis hierfür wird in de Schliefsungskreis einer Wechselstrommaschine, welcher einig Glühlampen enthält, die eine Windungsreihe einer doppelt g wundenen Spirale eingeschaltet. Beim Einsenken von Eisendräht in letztere vermindert sich das Licht der Lampen, noch vi mehr, wenn die zweite Drahtwindung in sich geschlossen wir was übrigens auch schon ohne Drahteinlage geschieht.

A. Winkelmann[2]) benutzte zu einem *Vorlesungsversuch üb Gasdiffusion* die von Ihm beobachtete Thatsache, dafs, wenn ma in einen mit Gas erfüllten Raum eine Flüssigkeit treten läfst, d Dämpfe der letzteren nicht sofort den ganzen Raum oberha des Quecksilbers ausfüllen, sondern dafs dies nur allmählich en sprechend dem Fortschritt der Diffusion der Dämpfe in d darüber befindliche Luft erfolgt. Mittelst dieses Vorgangs läl sich nun sehr gut der Unterschied der Diffusionsgeschwindigk in verschiedenen Gasen, z. B. in Luft und Wasserstoff, zeig Zu diesem Zwecke füllt man in zwei gleich lange Baromet röhren Luft, resp. Wasserstoff, so dafs die Quecksilberkuppen beiden gleich hoch stehen. Läfst man zuerst in die Luft e haltende Röhre, darauf in die Wasserstoffröhre Aether in üb schüssiger Menge eintreten, so sinkt das Quecksilber in d letzteren schneller und schon nach wenigen Minuten zeigen bei Röhren eine erhebliche Druckdifferenz; ein Beweis, dafs der Aeth dampf in Wasserstoff beträchtlich schneller diffundirt als in Lu

M. Rosenfeld[3]) hat den von Ihm[4]) beschriebenen *Appa zur Elektrolyse der Salzsäure* dahin abgeändert, dafs das du Condensation des zum Erhitzen des Apparates verwende Wasserdampfes entstehende Wasser nicht mehr mit der elekt lysirenden Flüssigkeit in Berührung kommen kann. In de

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 49; Ausz. aus Rep. Brit. Assoc. 1884, 632. [2]) Ann. Phys. [2] 27, 479. — [3]) Ber. 1886, 1899. — [4]) JB. f. 1885, 2006.

lben Apparate läfst sich auch eine gesättigte *Kochsalzlösung*, e gleichfalls gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ergiebt, er Elektrolyse unterwerfen. — Um die *Sublimation des Schwefels* nd *Darstellung von Schwefelblumen* zu zeigen, erhitzt Er denelben im Kohlensäurestrom.

E. H. Keiser [1]) bediente sich, um die *volumetrische Zusammensetzung des Stickoxyds und Stickoxyduls* zu zeigen, des Verhaltens dieser Gase gegen glühendes Kupfer, welches ihnen den Sauerstoff vollständig zu entziehen vermag. Der Apparat besteht aus einer Gasbürette zum Ablesen der Volumina, welche mittelst einer Verbindungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, mit einer mit Wasser gefüllten Kugelbürette in Verbindung steht. Ist das Volumen der Stickoxyde abgelesen, so wird das Kupfer bis zur Rothgluth erhitzt, und das abgemessene Volumen durch Hochheben des Reservoirs über das erhitzte Kupfer in die Kugelbürette getrieben. Durch Niederlassen des Reservoirs tritt das jetzt nur noch aus Stickstoff bestehende Gas wieder in die Mefsbürette zurück, dessen Volumen leicht abgelesen werden kann.

A. Valentini [2]) hat den von Ihm [3]) beschriebenen Vorlesungsapparat zur *Verbrennung von Ammoniak* durch Einschaltung eines mit Quecksilber abgeschlossenen Sicherheitsrohrs so modificirt, dafs sich die Stärke des Ammoniakstromes reguliren läfst, und dafs ein Zerbrechen des Apparates in Folge zu starken Druckes ausgeschlossen ist. Zur *Synthese des Ammoniaks* mittelst Elektricität verwendet Er eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche. Durch den mittleren Tubulus geht eine kurz unter dem Korkstopfen abgeschnittene, rechtwinkelig gebogene Röhre, während die durch die beiden anderen Tubuli gehenden rechtwinkelig gebogenen Röhren bis auf den Boden der Flasche reichen. Das mittlere kurze Glasrohr ist mittelst eines Korkstopfens mit einem weiteren am entgegengesetzten Ende verjüngten und abwärts gebogenen Glasrohr in Verbindung gebracht, welches eine Platin-

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 92; Chem. News 53, 269. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 399. — [3]) JB. f. 1884, 312.

spirale enthält, deren beide Enden durch den Korkverschlufs des weiteren Theils der Röhre hervorragen. Durch die beiden anderen bis auf den Boden der mit etwas Wasser gefüllten Flasche vorhandenen Röhren wird einerseits Wasserstoff und andererseits Stickoxyd eingeleitet und dann die Spirale durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Aus dem offenen Theil des die Spirale enthaltenden Rohres treten alsbald die Ammoniakdämpfe aus. — Um mittelst eines Gemisches von *Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf* eine dauernde *Licht*quelle zu erhalten, bedient Er sich eines mit Fufs versehenen Cylinders, durch dessen Kork ein engerer, unten geschlossener, oben offener Cylinder bis auf das untere Drittel des ersteren hinabgeht. Die Oeffnung dieses zweiten Cylinders ist mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen versehen, durch welchen ein engeres, bis auf den Boden des Cylinders hinabreichendes, und ein weiteres, dicht unter dem Stopfen abgeschnittenes Glasrohr hindurchgeht. Man giefst nun in den inneren Cylinder 1 ccm Schwefelkohlenstoff und leitet durch die auf den Boden gehende Röhre Stickoxyd ein, während in den weiteren Cylinder etwas heifses Wasser gegossen wird. Aus der zweiten, oben mit einem Platinblech umwickelten Glasröhre entweicht dann das entzündliche Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickoxyd.

Allgemeines.

Ch. W. Duckworth[1]) führte an, dafs die Chinesen schon vor Priestley Kenntnifs von dem *Sauerstoff und der Zusammensetzung des Wassers* gehabt haben.

Nach W. A. Dixon[2]) ist der *Charakter einer Säure* bedingt durch das Vorhandensein von Oxyhydroxyl, OOH. Nur solche Verbindungen sind im Stande, mit den Alkalien neutral reagirende Salze zu geben. Die Phosphorsäure hat daher wahrscheinlich die

---

[1]) Chem. News 53, 250 (Corresp.). — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 127.

nstitution $P(OH)_2OOH$, die phosphorige Säure $PH(OH)OOH$, e unterphosphorige Säure PH_2OOH; die Pyrophosphorsäure t wahrscheinlich $P(OOH)_2$-$P(OH)OOH$. Die Schwefelsäure etrachtet Er als $S(OOH)_2$, die schweflige Säure $S(OH)OOH$, ie unterschweflige Säure $SHOOH$. Die Salpetersäure, Metahosphorsäure, Chlorsäure können entweder nach NO-OOH, PO-OOH, ClO-OOH oder nach NO_2-OH, PO_2-OH, ClO_2-OH usammengesetzt sein. Für die Salpetersäure ist wegen des stark auren Charakters die erstere, für die Chlorsäure die letztere Formel die wahrscheinlichere.

Nach K. Olszewski[1]) erstarrt der *flüssige Fluorwasserstoff* bei — 102,5° zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weifs und undurchsichtig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei — 92,3°. Der gasförmige *Phosphorwasserstoff*, PH_3, verflüssigt sich erst bei einer Temperatur unter —85°, und beginnt bei — 133,5° zu erstarren, wobei er sich in eine weifse krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche bei — 132,5° wieder zu schmelzen anfängt. — Der *Antimonwasserstoff*, welcher bekanntlich noch nicht rein erhalten worden ist, erstarrt beim Hindurchleiten durch eine in flüssiges Aethylen getauchte Glasröhre zu einer weifsen Schneemasse, welche bei der Siedetemperatur des Aethylens (— 102,5°) lange Zeit erhalten bleibt. Erhöht man jedoch die Temperatur durch Hinzugiefsen von Aether, so schmilzt derselbe allmählich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei erneuter Erniedrigung der Temperatur wieder zu einer durchsichtigen Eismasse erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen Antimonwasserstoffs liegt bei — 91,5°. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt der flüssige Antimonwasserstoff allmählich eine dunklere Farbe an, und bald darauf bedecken sich die Wände mit einem schwarzen Metallspiegel und fast gleichzeitig wird auch der flüssige Theil schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur der Zersetzung läfst sich nicht genau bestimmen, sie scheint zwischen — 65 und — 56° zu liegen. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des Antimonwasser-

[1]) Monatsh. Chem. 7, 371.

stoffs schon bei einer sehr niederen Temperatur, und dieser Umstand erklärt auch, warum die bekannten Methoden zur Darstellung desselben stets eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff liefern. Wird die Temperatur des Aethylens durch Hinzugiefsen von Aether noch weiter gesteigert, so vergröfsert sich der Spiegel, indessen verbleibt der Antimonwasserstoff noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen, wenn die Temperatur — 18° erreicht hat.

Metalloide.

H. Schwarz[1]) empfahl zur bequemen *Darstellung von Wasserstoff*, Zinkstaub mit gesiebtem und bei 100° getrocknetem Kalkhydrat zu mengen und in einer Verbrennungsröhre fortschreitend mäfsig zu erhitzen. Analog läfst sich durch Mengen des Zinkstaubs mit Calciumcarbonat (Kreide) und Erhitzen die nahezu theoretische Menge von *Kohlenoxyd* erhalten.

A. Bidet[2]) hat zur continuirlichen *Darstellung von Sauerstoff* mittelst Chlorkalk und Kobaltoxyd einen Apparat angegeben, dessen Details ohne Zeichnung nicht verständlich sind.

J. J. Thomson und R. Threlfall[3]) haben versucht, ob *Ozon* sich bildet, wenn Sauerstoff in ein starkes elektrisches Feld gebracht wird, das jedoch nicht stark genug ist, um Funken durch das Gas hindurchgehen zu lassen; allein Sie konnten unter diesen Umständen niemals das Auftreten von Ozon beobachten. Sie schliefsen daraus, dafs Ozon nur entsteht, wenn Funken durch den Sauerstoff hindurchgehen.

C. Wurster[4]) hat auf Grund vielfacher Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft neue Ansichten über die *Activirung des Sauerstoffs der Atmosphäre* und ihren Zusammenhang mit den *elektrischen Erscheinungen* der Luft und mit der *Entstehung der Gewitter* ausgesprochen: danach findet

[1]) Ber. 1886, 1140. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 81. — [3]) Lond. Roy. Soc. Proc. **40**, 340. — [4]) Ber. 1886, 3208.

eine Spaltung der Sauerstoffatome und eine Condensation derselben zu Ozon unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen statt. Bei klarem Himmel und Sonnenschein findet die Activirung auf der Erdoberfläche, auf der Ackerkrume überhaupt da statt, wo Licht, Oberfläche und Wasser zusammenwirken. Die Erdoberfläche wird deshalb bei heiterem Himmel durch den auf dem Erdboden gebildeten activen Sauerstoff negativ erscheinen, die Luftelektricität die positive sein. Bei bedecktem Himmel findet die Activirung nur in den obersten Schichten der Wolken statt. Gewitterwolken werden sich nur dann bilden können, wenn die Condensation des Wasserdampfes, die Bildung der Wolke, von den obersten Luftschichten her erfolgt, so dafs immer neue Nebelschichten mit den Sonnenstrahlen in Berührung kommen, und durch das gebildete Ozon die Wolke stark negativ elektrisch geladen wird. Die elektrischen Erscheinungen entstehen durch die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, die elektrische Ladung der Luft und der Wolken ist die Folge der in chemische Energie umgesetzten Lichtstrahlen; die Elektricität ist nicht die Ursache der Ozonbildung, sondern es erscheint bei der Zersetzung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff ein Theil der chemischen Energie des Ozons in Form von elektrischer Spannung.

J. W. Mallet[1]) beobachtete, dafs *Eis*, welches sich in einem kalten Winter aus einem mit Kohlensäure unter Druck gesättigten Wasser gebildet hatte, beim Aufthauen unter lebhaftem Geräusch in kleine haselnufsgrofse Stücke zersprang. Das Eis war weifs und durchsichtig, aber mit vielen kleinen glasartigen Streifen durchsetzt. Es enthielt eine Menge gleichmäfsig vertheilter kleiner Bläschen von Kohlensäure unter starkem Druck, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der Druck bei der niederen Temperatur genügte, um die Kohlensäure zu verflüssigen. In Folge der Expansion des Gases in dem warmen Raume trat das Zerspringen in die kleinen Stücke ein.

M. Traube[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Versuche über das *Wasserstoffhyperoxyd* aufs Neue eine Reihe von Thatsachen

[1]) Am. Chem. J. 7, 428. — [2]) Ber. 1886, 1111. — [3]) JB. f. 1885, 364 ff.; f. 1883, 265; f. 1882, 265.

zusammengestellt, welche ergeben, dafs die Sauerstoffatome den Wasserstoff lediglich zu Wasser oxydiren, und dafs ausschliefslich die Sauerstoffmoleküle es sind, welche die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bewirken. Er erklärt diese Thatsachen dadurch, dafs entsprechend der von Kekulé aufgestellten Hypothese das Wasserstoffhyperoxyd eine *Molekülverbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff* sei. Er nimmt an, das Sauerstoffmolekül besitze zwei Valenzen, welche ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome, dem Molekül selbst eigen seien. Die Wasserstoffatome sind nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden, daher ihre energische Reductionskraft; andererseits ist aber auch der Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome in Folge der concurrirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen gelockert; daher die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Dafs das Sauerstoffmolekül als solches im Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs Oxydationsmittel Mangan-, Bleihyperoxyd, Chlor etc., inactiven Sauerstoff in Freiheit setzen.

Aehnliche *Sauerstoffmolekülverbindungen* nimmt Derselbe[1] auch bei denjenigen *Hyperoxyden* an, welche durch verdünnte Säuren in Wasserstoffhyperoxyd übergehen, wie die Hyperoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks, Cadmiums, Kupfers, Didyms. Diese Hyperoxyde unterscheiden sich wesentlich von denen des Mangans, Blei's, Silbers, Kobalts, Nickels, Wismuths, Thalliums, welche sämmtlich am positiven Pol entstehen. Er schlägt für die ersteren den Namen *Holoxyde* (von ὅλος, ganz) vor, während der Name Hyperoxyde den letzteren, die atomistischen Sauerstoff enthalten, bleiben mag. Alle Holoxyde müssen naturgemäfs eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Zu den Holoxyden ist auch die Verbindung TiO_2F_2[2]) zu rechnen. Das *Ozon* ist die Verbindung eines Atoms mit einem Molekül Sauerstoff. Zu den Holoxyden gehören ferner die Verbindungen von Alkoholen, ätherischen Oelen etc. mit Sauerstoff, das Acetylhyperoxyd, das Oxyhämaglobin u. a.

---

[1]) Ber. 1886, 1115. — [2]) JB. f. 1885, 548; f. 1883, 405 u. ff.

Kappel[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Versuche über die g von *Wasserstoffhyperoxyd*, *Ozon* und *salpetriger Säure* Jeberleiten von Luft über Kupfer und Ammoniak noch Metalle, wie Magnesium, Aluminium und Zinn, in Berühmit Ammoniak oder Alkalien der längeren Einwirkung gereinigten und getrockneten Luftstromes ausgesetzt und wiesen, dafs beim Magnesium in Berührung mit Kalisich salpetrige Säure, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd t hatte, dafs in Berührung des Magnesiums mit Ammoniak scheidung von Magnesiumnitrit noch rascher stattfand. irdig ist ferner die Thatsache, dafs der angewandte iumdraht sich mit einer schwarzen Kruste überzog, welche heinlich aus *Magnesiumsuboxyd* bestand, und sein Aufeinem reducirenden Agens, wie Wasserstoffhyperoxyd, ver-Während beim Magnesium erst in der Wärme die Reaction , findet bei Anwendung von Aluminium dieselbe schon in lte statt. Bei Zinn ist die Einwirkung eine langsame und gelinder Wärme vor sich gehende. Salpetrige Säure konnte achgewiesen werden, dagegen konnte der directe Nachweis sserstoffhyperoxyds leicht erbracht werden. Er schliefst dafs Magnesium und Aluminium Nitrificationen bedingen, zon im Statu nascendi den Luftstickstoff zu Salpetersäure lpetriger Säure, sowie das Wasser theilweise in Wasserstoffxyd zu verwandeln vermag; dafs die meisten Metalle in ung mit den Hydrobasen und Luft Nitrit- und Nitrat- verursachen können, und dafs unter geeigneten Umständen Salpetersäure und salpetriger Säure auch gleichzeitig nd Wasserstoffhyperoxyd gebildet werde.

Gorgeu[3]) hat die Wirkung der Luft, der Kieselsäure und ons auf die Haloidsalze der Alkalien näher untersucht rauf ein neues Verfahren zur *Darstellung der Salzsäure*, *lors und Jods gegründet.* Im trockenen Luftstrome zur othgluth erhitzt, verlieren die alkalischen Chloride und

---

Arch. Pharm. [3] 24, 897. — [2]) JB. f. 1882, 222. — [3]) Compt. rend. 4.

Bromide sehr wenig an Gewicht (während 30 Minuten $^1/_{1000}$). Etwa sechsmal gröfser ist der Gewichtsverlust beim Jodkalium, und noch stärker beim Jodnatrium. Bei Gegenwart von feuchter Luft beträgt der Verlust bei den Chloriden und Bromiden $^3/_{1000}$ bis $^6/_{1000}$, bei Jodkalium $^{15}/_{1000}$ bis $^{20}/_{1000}$ und bei Jodnatrium $^{30}/_{1000}$ bis $^{70}/_{1000}$. Calcinirte Kieselsäure, Sand, wirkt kaum auf die geschmolzenen Chloride bei Rothgluth ein, sehr schwierig im Wasserdampf. Die Wirkung des gebrannten Thons ist viel stärker. Die wasserhaltige Kieselsäure wirkt bei Gegenwart von Wasserdampf besser als die wasserfreie, aber immer noch sehr langsam. Der wasserhaltige Thon zersetzt dagegen einen grofsen Theil des Chlorids. Die Bromide, besonders das Bromnatrium, sind etwas empfindlicher gegen die Einwirkung der Kieselsäure und des Thons. Die Jodüre, und namentlich das Jodnatrium, erleiden eine noch viel raschere Zersetzung. Er ist der Ansicht, dafs diese Zersetzung bei den Eruptionen der *Vulcane* eine Rolle spielt, und dafs der Alkaligehalt der *Laven* auf eine derartige Wirkung des Thons auf die Chloralkalimetalle zurückzuführen ist. Auch die Abwesenheit der Jodalkalien und des Chlormagnesiums in solchen Steinsalzablagerungen, welche in Folge vulcanischer Eruptionen entstanden sind, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs in einem Gemenge solcher Halogenüre die Jodverbindung und das Chlormagnesium zuerst die oben erwähnte Zersetzung erfahren. Er hat ferner versucht, dieses Verhalten des Thons dem Kochsalz gegenüber zu einer Methode der *Darstellung der Salzsäure und des Chlors* im Grofsen zu gestalten. Es ergiebt sich aus Seinen Versuchen, dafs man zur Bereitung von Salzsäure den Thon sorgfältig mit derjenigen Menge Kochsalz zu mischen hat, welche durch ihn zersetzt werden kann, und welche bei einem Thonerdegehalt von 33 Proc. (auf wasserfreien Thon berechnet) 22 Proc. des Thons, abzüglich seines Wassergehaltes, beträgt. Man erhitzt hierauf zur Kirschrothgluth und leitet während $^3/_4$ Stunden einen Strom von Wasserdampf hindurch. Nach dieser Zeit findet man 97 Proc. der theoretischen Menge der Salzsäure abgeschieden. Ungeachtet der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Reaction vollzieht, betragen die Gestehungskosten doch

ehr, als die des gewöhnlichen Verfahrens. Um *Chlor* darzuellen, mufs der Thon vorher soweit calcinirt werden, dafs noch Proc. Wasser zurückbleibt. Das Erhitzen des Gemenges mufs wei Stunden dauern und bis zur hellen Kirschrothgluth gesteigert werden. Bei Anwendung von 31 Thln. Chlornatrium und 79 Thln. Thon mit einem Thonerdegehalt von 33 Proc. erhält man etwa 25 bis 30 Thle. Chlor statt 61 Thle., welche in dem Kochsalz enthalten sind. Die eisernen oder thönernen Apparate müssen vorher mit einem passenden Ueberzug versehen sein. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dafs dieses neue Verfahren eine industrielle Bedeutung gewinnt. Die *Darstellung des Jods* mittelst Kaolin ist sehr leicht. Sie erfordert nur dunkle Rothgluth und kann in einem gewöhnlichen Luftstrome bewirkt werden.

L. Boltzmann[1]) giebt eine allgemeinere und einfachere Behandlung der von Pebal[2]) bei Seiner Untersuchung des *Euchlorins* verwendeten unbestimmten Gleichungen, worauf hier verwiesen wird.

J. D. van der Plaats[3]) hat nach dem Verfahren von Stas durch Destillation von Brom über Bromkalium und dichtem Zinkoxyd *reines Brom* dargestellt, und damit einige physikalische Eigenschaften desselben festgestellt. Den Siedepunkt fand Er bei 63,05° bei 760 mm, den Schmelzpunkt bei — 7,3°. Das erstarrte Brom besitzt eine graue graphitähnliche, das flüssige Brom bei 0° eine fast schwarze Farbe. Das specifische Gewicht bei 0° ist 3,1875 (Wasser von 4° = 1). Die aus diesem Brom dargestellte Bromwasserstoffsäure war vollkommen farblos, färbte sich auch im directen Licht nicht und gab keine reciproke Fällung nach der Behandlung mit einem gleichen Mol.-Gewicht Silbernitrat.

Berthelot[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die Verbindung des *Broms mit Chlorwasserstoff* und concentrirten Lösungen der Chloride zu Perbromiden ausführlicher veröffentlicht.

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 121. — [2]) JB. f. 1875, 166. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 34. — [4]) Compt. rend. **100**, 761; Ann. chim. phys. [6] 7, 410. — [5]) JB. f. 1885, 203.

H. Basset und E. Fielding[1]) haben die Reaction des *Unterchlorigsäureanhydrids*, das Sie entweder gasförmig oder in einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff anwandten, auf *Jodtrichlorid* näher untersucht und constatirt, dafs dieselbe in einer durch die Gleichung $2\,JCl_3 + 5\,Cl_2O = J_2O_5 + 8\,Cl_2$ ausgedrückten Weise verläuft.

C. W. Blomstrand[2]) hat eine ausführliche theoretische Abhandlung über die *Sauerstoffsäuren des Jods* veröffentlicht, worin Er die Siebenatomigkeit des Jods und die Annahme eines fünfatomigen Radicals JO in der Ueberjodsäure vertritt.

R. Wagner[3]) machte über die Verbindungen von Schwermetallfluoriden mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums Mittheilung. Die *Doppelsalze des Zinnfluorürs* erhielt Er dadurch, dafs er Zinnoxydulhydrat im frisch gefällten Zustande in saure Ammonium-, Kalium- oder Natriumfluoridlösung eintrug. Es bildeten sich so die schön krystallisirenden Salze: das *Ammoniumsalz*, $SnF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, das *Kaliumsalz*, $3SnF_2 . 2KF . H_2O$, und das *Natriumsalz*, $3SnF_2 . 2NaF$. Von den *Doppelverbindungen* des *Chromsesquifluorids* vermochte Er die Salze $Cr_2F_6 . 6NH_4F$; $Cr_2F_6 . 4KF . H_2O$; $Cr_2F_6 . 4NaF . H_2O$ durch Mischen der Lösungen von Chromsesquifluorid und der entsprechenden Alkalifluoride darzustellen. Ein zweites *Ammoniumsalz*, $Cr_2F_6 . 4NH_4F$; $2H_2O$, in smaragdgrünen Octaëdern bildete sich beim Einleiten von Ammoniak in eine wässerige Chromfluoridlösung, Ausschütteln mit absolutem Alkohol und Lösen der ausgeschüttelten Masse in wässeriger Flufssäure. Das *Kalium-* und *Natriumsalz des Zinkfluorids*, durch Mischen der entsprechenden Lösungen erhalten, haben die Zusammensetzung $ZnF_2 . KF$ und $ZnF_2 . NaF$. Ein *Ammoniumsalz* läfst sich nur durch Eintragen von Zinkhydroxyd in eine Lösung von Fluorammonium in Ammoniak bis zur Sättigung in wasserhellen, eigenthümlich gestreiften Krystallen, $ZnF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, erhalten. — Das schon von Marignac[4]) erwähnte *Eisenammoniumfluorid*, $Fe_2F_6 . 6NH_4F$, erhielt Er durch unvollständiges Neutralisiren einer flufssauren

[1]) Chem. News 54, 205. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 433. — [3]) Ber. 1886, 896. — [4]) JB. f. 1860, 99.

Lösung von Eisenfluorür (?) mit Ammoniak und Eindampfen. Das *Kalium- und Natriumdoppelsalz des Eisenfluorids*, $Fe_2F_6 . 6KF$ und $Fe_2F_6 . 6NaF$, wurden durch Mischen der Lösungen von Eisenfluorid mit Kalium- resp. Natriumfluorid als weifse Salze gewonnen. Ein *Doppelsalz des Eisenfluorürs mit Fluorammonium* erhielt Er in zwei Verbindungsverhältnissen, als grünes Salz von octaëdrischem Habitus, $FeF_2 . NH_4F . 2H_2O$, und als braungefärbtes der Formel $FeF_2 . 2NH_4F$. Beide entstehen beim Einleiten von Ammoniak in eine Eisenfluorürlösung. Das grüne Salz bildet sich zuerst, und verwandelt sich durch längeres Einleiten in das braune. Das *Kaliumsalz*, $FeF_2 . KF . 2H_2O$, entsteht als schön fleischfarbene Verbindung durch Mischen von Kaliumfluorid mit Eisenvitriol. Ein *Eisennatriumdoppelsalz* scheint nicht zu bestehen. Verbindungen des *Kobaltfluorürs* und *Nickelfluorürs* mit den Alkalifluoriden werden durch Mischen der entsprechenden Lösungen als rosagefärbte *Kobaltdoppelsalze*, $CoF_2 . NH_4F . 2H_2O$; $CoF_2 . KF . H_2O$; $CoF_2 . NaF . H_2O$, und schwefelgelb resp. blafsgrün gefärbte *Nickeldoppelsalze*, $NiF_2 . KF . H_2O$; $NiF_2 . NaF . H_2O$ und $NiF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, erhalten.

P. Spica[1]) erhielt durch Versetzen von *Calciumpolysulfuret* mit Salzsäure einen weifslichen Niederschlag, der sich in Aether zu lösen schien. Dabei setzten sich flache Prismen ab, welche an der Luft opak wurden und aus zahlreichen aneinander geschlossenen Pyramiden zusammengesetzt erschienen. Dieselben haben den Schmelzpunkt 119°, sind löslich in Schwefelkohlenstoff und bestehen nach den Resultaten von Maquenne[2]) trotz der prismatischen Form aus *rhombischem Schwefel*.

D. Gernez[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die Phänomene der *krystallinischen Ueberschmelzung des Schwefels* und über die Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in octaëdrischen ausführlicher mitgetheilt.

A. G. Bloxam[5]) machte auf die *Löslichkeit des Schwefels in Alkohol* aufmerksam, was bei der Anwendung von Kautschukstopfen zu berücksichtigen ist.

[1]) Zeitschr. Kryst. **11**, 409. — [2]) JB. f. 1884, 336. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 7, 233. — [4]) JB. f. 1885, 382. — [5]) Chem. News **53**, 181.

G. Sisson[1]) empfahl das von Divers[2]) vorgeschlagene *Magnesiumsulfhydrat*, das man zweckmäfsig durch doppelte Umsetzung von Calciumsulfhydrat und Magnesiumsulfat oder -chlorid erhält, zur *Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff*[2]).

W. Spring und E. Bourgeois[3]) haben nachgewiesen, dafs die *Bildung der Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure* aus schwefliger Säure und *Manganhyperoxyd* abhängig ist von der feinen Zertheilung des angewandten Manganhyperoxyds und von der Temperatur. Während bei Anwendung von gesiebtem Braunstein die entstandene Schwefelsäure nur 60,9 Proc. der gebildeten Dithionsäure betrug, stieg sie bei sehr fein gepulvertem Pyrolusit auf 80,0 Proc. und bei Manganhyperoxyd, welches durch Oxydation des Manganhydroxyduls mittelst Chlor erhalten wurde, auf 120 Proc. Bei feuchtem, sehr fein vertheiltem, durch Reduction von Kaliumpermanganat erhaltenen Manganhyperoxyd wurden sogar gegen 900 Proc. Schwefelsäure erhalten. Bei niederer Temperatur wird weniger Schwefelsäure gebildet als bei höherer. Zwischen 0 und 8° betrug die Schwefelsäure nur 42,9 Proc. von der Menge der Dithionsäure, bei 20 bis 23° stieg die Schwefelsäure auf 61,0 Proc. und bei 86 bis 88° betrug sie 322,6 Proc. Die Bildung der Schwefelsäure wird ferner verringert, wenn man eine Lösung von schwefliger Säure, bezw. Natriumdisulfit verwendet. Sie erklären diese Thatsachen durch die Annahme, dafs die Wirkung des Manganhyperoxyds auf das Schwefligsäurehydrat eine andere ist, als auf das Schwefligsäureanhydrid. Im ersteren Falle geht die Reaction nach der Gleichung $2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2H_2O$, im letzteren Falle dagegen nach $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ von statten. Alle Umstände, welche die Bildung des Hydrats der schwefligen Säure beeinträchtigen, tragen zur Vermehrung der Schwefelsäure bei.

Nach Th. Salzer[4]) kann die *Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung durch Säuren* mehr oder weniger vollständig verhindert werden, wenn man eine sehr geringe Menge arsenigsauren Kalis (auf

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 210. — [2]) JB. f. 1884, 338. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 46, 151. — [4]) Ber. 1886, 1696.

400 Mol. $Na_2S_2O_3$ 1 Mol. As_2O_3) und dann Salzsäure im Ueberschuſs hinzufügt. Die Flüssigkeit wird dann nur noch schwach getrübt, riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich wie eine Auflösung von Pentathionsäure, welche etwas schweflige Säure enthält. Diese neue Bildung der *Pentathionsäure*, welche nach der Gleichung $5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O$ vor sich geht, dürfte ein Material liefern, das zur Entscheidung der Frage, ob die Pentathionsäure als eigene Oxydationsstufe [1]) zu betrachten sei, geeigneter ist, als das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure gewonnene.

W. Spring und A. Lecrenier [2]) haben versucht, durch Einwirkung von *schwefligsaurem Kali auf die Halogenverbindungen des Schwefels* die Constitution der letzteren, bezw. die Menge der nicht in chemische Verbindung getretenen Elemente zu bestimmen. Sind S_2Cl_2 oder SCl_2 wirkliche chemische Verbindungen, so muſs die Einwirkung entsprechend den Gleichungen $SCl_2 + 2K_2SO_3 = 2KCl + K_2S_3O_6$ und $S_2Cl_2 + 2K_2SO_3 = 2KCl + K_2S_4O_6$ unter Bildung von Tri- und Tetrathionat erfolgen. Ist dagegen das Chlor nicht verbunden, so wird die Reaction nach der Gleichung $S + Cl_2 + 3K_2SO_3 = K_2SO_4 + 2KCl + K_2S_2O_3 + SO_2$ vor sich gehen, d. h. es werden ebenso viele Moleküle Kaliumsulfat gebildet, als freie Chlormoleküle vorhanden sind. Ganz analog werden sich auch die Brom- und Jodverbindungen des Schwefels verhalten. Untersucht wurden die Verbindungen S_2Cl_2, S_3Cl_4, SCl_2; S_2Br_2, S_3Br_4, SBr_2; S_2J_2, S_3J_4, SJ_2. Es zeigte sich, daſs in allen Fällen Kaliumsulfat gebildet wurde, und daſs sich somit keine dieser Substanzen als eine vollkommene chemische Verbindung betrachten läſst. Selbst das *Schwefelchlorür*, S_2Cl_2, welches einen constanten Siedepunkt besitzt, enthält eine beträchtliche Menge seiner Bestandtheile im freien Zustande. Aus der Menge der Schwefelsäure berechnet

[1]) JB. f. 1881, 163; f. 1882, 231. Vergl. auch Lewes, JB. f. 1881, 1882, 231; Curtius, JB. f. 1881, 169; Smith u. Takamatsu, JB. f. 1881, 163; f. 1882, 231; Shaw, JB. f. 1883, 290. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 867.

sich für die untersuchten Verbindungen folgender Procentgehalt ihrer noch im freien Zustande befindlichen Elemente:

S_2Cl_2 enthält noch	6,82;	S_3Cl_4 —	8,45;	SCl_2 —	9,45 Proc.
S_2Br_2 „ „	27,11;	S_3Br_4 —	29,06;	SBr_2 —	38,40 „
S_2J_2 „ „	90,12;	S_3J_4 —	88,89;	SJ_2 —	89,97 „

Aus dieser Tabelle ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen: 1) Für die Chlorüre und Bromüre des Schwefels ist die Menge freien Chlors oder Broms um so gröfser, je mehr sich die Zusammensetzung der Substanz von S_2Cl_2 oder S_2Br_2 entfernt. Der Grund liegt in einer wirklichen *Dissociation* dieser Verbindungen. Für die Jodderivate läfst sich ein derartiger Unterschied nicht constatiren. Aus dem Verhältnifs der in den Körpern S_2Cl_2, S_2Br_2, S_2J_2 in Verbindung getretenen Elemente 93,18 : 72,89 : 9,88 = 9,43 : 7,37 : 1 läfst sich vielleicht folgern, dafs die Affinität des *Chlors* zum *Schwefel* 9,43 mal gröfser ist als die des Jods, und die des *Broms* 7,37 mal gröfser als die des *Jods*. Bringt man die hier erwähnten Thatsachen mit anderen bekannten in Beziehung, welche nachweisen, dafs die Zersetzung des Schwefeljodürs vollständig stattfindet, wenn in Folge der Verdampfung die Tension des Jods sich continuirlich vermindert, so gelangt man nothwendig zu dem Schlufs, dafs die untersuchten Halogenverbindungen des Schwefels auf keine Weise den Legirungen an die Seite gestellt werden können, sondern sie lassen sich eher vergleichen mit den Hydraten des Chlors oder der Ammoniakverbindung des Chlorsilbers etc.

E. Divers[1]) bemerkte bezüglich der Constitution des *Schwefeltrioxyds*, welches Er als Sulfurylsulfat aufgefafst hatte, dafs diese Annahme durch eine von Odling und Abel mittelst Sulfurylbromid und Silbersulfat [$SO_2Br_2 + Ag_2SO_4 = (SO_2)SO_4 + 2\,AgBr$] ausgeführte Synthese desselben eine weitere Stütze erhält. Durch die Bezeichnung Sulfurylsulfat soll übrigens kein Unterschied zwischen den beiden Schwefelatomen aufgestellt werden, indem die Constitution durch die Formel $SO_2=O_2=SO_2$ wiedergegeben werden mufs.

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 584.

E. Aston und Sp. U. Pickering[1]) haben die früher von ohl[2]) dargestellten *mehrfachen Doppelsalze der Schwefelsäure* ntersucht, kamen aber zu einem ganz anderen Resultat. Die usammensetzung der erhaltenen Salze entsprach niemals den heoretischen Zahlen, so dafs keines derselben als eine wohl definirte Verbindung angesprochen werden kann. Die zur Darstellung dieser mehrfachen Doppelsalze angewandten Methoden bestanden erstens im Vermischen der kalt gesättigten Lösungen der constituirenden Salze, und Untersuchung der beim einfachen Stehen ohne Verdunstung abgeschiedenen Krystalle, zweitens im Abkühlen der heifs gesättigten Lösungen und drittens im freiwilligen Verdunsten der Lösungen. Untersucht wurden die Salze: *Kalium-Kupfer-Magnesiumsulfat; Kalium-Kupfer-Kobaltsulfat; Kalium-Kobalt-Magnesiumsulfat*, welchen nach Vohl[2]) die allgemeine Formel $\overset{\shortparallel}{R}SO_4 . \overset{\shortparallel}{R}SO_4 . 2K_2SO_4 . 12H_2O$ zukommen soll. Das Resultat war, dafs mehrfache Doppelsalze von dieser Zusammensetzung gar nicht existiren, sondern dafs das Verhältnifs der einzelnen Salze stets ein wechselndes ist. Sie constatirten ferner noch, dafs auch Doppelsalze zwischen Kupfer- und Magnesiumsulfat schwierig in constanten Verhältnissen zu erhalten sind, und dafs die Zusammensetzung nach der Menge des angewandten Sulfats wechselt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit einer von Thomson[3]) am *Kalium-Kobalt-Nickelsulfat* ausgeführten Untersuchung, aus welcher gleichfalls hervorgeht, dafs bei der successiven Krystallisation sich Salze von verschiedener Zusammensetzung absetzen, und dafs keines derselben auch nur annähernd mit der von Vohl gegebenen Formel übereinstimmt.

Athanasesco[4]) hat durch Erhitzen der neutralen Sulfate mit viel Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur *krystallisirte basische Sulfate* dargestellt. Erhitzt man 3 Thle. Cadmium- oder Zinksulfat mit 100 Thln. Wasser auf 200 bis 250°, so erhält man Salze von der Formel $SO_4\,(CdOH)_2$ und $SO_4\,(ZnOH)_2$ in kleinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln,

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 123. — [2]) JB. f. 1855, 310; f. 1856, 293. — [3]) Brit. Assoc. Rep. 1877, 209. — [4]) Compt. rend. **103**, 271.

welche nach ihren optischen Eigenschaften beim *Zinksalz* dem rhombischen, beim *Cadmiumsalz* dem monoklinen oder triklinen System angehören. Erhitzt man eine 25procentige Zinksulfatlösung, welcher man etwas Zinkoxyd zugesetzt hat, nur auf 160°, so erhält man ein *vierbasisches Salz*, $SO_3 . 4 ZnO . 7 H_2O$, in schönen hexagonalen Blättchen. Beim Erhitzen einer 3procentigen *Aluminiumsulfat*lösung auf 250°, und einer 25procentigen *Ferrisulfat*lösung auf 150° erhielt Er die *basischen Salze* $4 SO_3 . 3 Al_2O_3 . 9 H_2O$ und $4 SO_3 . 3 Fe_2O_3 . 9 H_2O$ in kleinen durchsichtigen Rhomboedern. Beim Erhitzen einer 3- bis 4procentigen Ferrisulfatlösung erhielt Er das *basische Ferrisulfat* $SO_3 . 10 Fe_2O_3 . H_2O$ in Form eines dunkelbraunen krystallinischen Pulvers. Zwei *basische Uranylsulfate*, $SO_3 . 3 U_2O_3 . 2 H_2O$ und $SO_3 . 4 U_2O_3 . 7 H_2O$, erhält man beim Erhitzen einer 3- bezw. 15procentigen Uranylsulfatlösung. Das erstere ist ein citrongelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, das letztere bildet schmutziggelbe, verfilzte Krystallkrusten, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Für die Darstellung *basischer Sulfate des Nickels, Kobalts, Quecksilbers* und *Wismuths* mufste das Verfahren etwas modificirt werden. Beim Nickel- und Kobaltsalz läfst man das neutrale Sulfat mit $^1/_5$ Carbonat des gleichen Metalls oder mit Baryumcarbonat sechs bis acht Stunden lang kochen, filtrirt und erhitzt das Filtrat in zugeschmolzenen Röhren, gegen 230 bis 240° beim Nickel, gegen 200° beim Kobalt. Man erhält so das *basische Nickelsulfat*, $5 SO_3 . 6 NiO . 4 H_2O$, als hellgrünes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das *basische Kobaltsulfat*, $SO_3 . 6 CoO . 10 H_2O$, als undeutlich krystallinisches, blaugrünes Pulver. Zur Darstellung von *basischem Quecksilber-* und *Wismuthsulfat* erhitzt man eine Lösung von reinem Natriumsulfat mit dem entsprechenden Metallnitrat, wodurch man ein in kleinen, durchsichtigen, gelben Rhomboedern krystallisirendes *basisches Quecksilbersulfat*, $SO_3 . 4 HgO$, und ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes weifses Pulver des *basischen Wismuthsulfats*, $2 SO_3 . 3 Bi_2O_3 . 3 H_2O$, erhält.

R. Weber[1]) hat im Anschlufs an frühere[2]) Untersuchungen die Verbindungen von *seleniger und arseniger Säure mit Schwefel-*

---

[1]) Ber. 1886, 3185. — [2]) JB. f. 1864, 157; f. 1871, 220.

ureanhydrid näher untersucht. Trockene selenige Säure verndet sich leicht mit Schwefelsäureanhydrid, wenn die beiden örper in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einander erärmt werden. Der Ueberschufs des Anhydrids läfst sich durch elindes, vorsichtiges Erwärmen leicht abdestilliren. Die eraltene Verbindung $SeO_2 . SO_3$ ist leicht schmelzbar und bildet eim Erstarren sehr schöne Krystalle. Durch Erhitzen auf 100° ird sie zersetzt, ebenso durch Wasser unter heftiger Reaction. Auf ähnliche Weise lassen sich auch zwei Verbindungen des *Schwefelsäureanhydrids mit arseniger Säure* erhalten. Erhitzt an nur auf 60°, so entsteht eine Verbindung $As_2O_3 . 6SO_3$, die eim Erhitzen auf 100° in die Verbindung $As_2O_3 . 3SO_3$ übergeht. - Das reine *Schwefelsäureanhydrid*, das Er früher [1]) durch wiederolte sorgfältige Destillationen im Schenkelrohr dargestellt hatte, äfst sich einfacher durch Destillation des Anhydrids über Phoshorsäureanhydrid in einem geeigneten Apparat erhalten. Man rhält so das reine, bei 15° erstarrende Anhydrid, das keine Neiung zeigt, sich in feste, weifse, unschmelzbare Massen zu verandeln, sondern wieder zu einer vollkommen wasserklaren Flüssigeit aufthaut. Bei diesen Versuchen gelang es Ihm auch, eine ut krystallisirende Verbindung des *Schwefelsäureanhydrids mit Phosphorsäureanhydrid*, $P_2O_5 . 3SO_3$, zu erhalten.

E. Divers [2]) wies bezüglich der von Schulze [3]) über die usfällung des *Selens* durch schweflige Säure gemachten Beobchtungen auf Seine [4]) denselben Gegenstand behandelnde Arbeit ber Trennung von Selen und Tellur hin.

Ch. Fabre [5]) hat durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf oncentrirte Lösungen der Alkalien *krystallisirte Selenide des Kaliums und Natriums* dargestellt. Es ist hierbei nur nöthig, llen Sauerstoff auszuschliefsen, was man am einfachsten dadurch rreicht, dafs man alle Manipulationen bei Gegenwart von überchüssigem Stickstoff ausführt. *Natriumselenid*, $Na_2Se . 16H_2O$. Man läfst einen raschen Strom durch eine Lösung von 1 Thl.

---

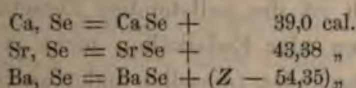
[1]) JB. f. 1876, 174. — [2]) Ber. 1886, 1369. — [3]) JB. f. 1885, 398. — [4]) JB. f. 1885, 402. — [5]) Compt. rend. 102, 613.

Natronhydrat in 4 Thln. Wasser hindurchtreten. Wenn sämmtliche Apparate vorher mit reinem Stickstoff erfüllt waren, so bleibt die Flüssigkeit farblos und füllt sich bald mit langen Krystallnadeln an. Dieselben schmelzen bei 40° in ihrem Krystallwasser. An der Luft verwandeln sie sich in Natriumcarbonat, reducirtes Selen und selenigsaures Natrium. Wendet man eine concentrirtere Natronlösung (3 Thle. NaOH auf 1 Thl. Wasser) an, so erhält man farblose Krystalle von der Formel $Na_2Se.9H_2O$. Fügt man der Lösung eines der vorhergehenden Salze noch einen Ueberschufs von festem Natronhydrat hinzu, so erhält man feine weifse Nadeln, welche nur noch 4,5 Mol. Wasser enthalten. Das wasserfreie *Natriumselenid* erhält man durch Erhitzen des Salzes mit $4,5 H_2O$ im Stickstoffstrome auf 400°. Der erhaltene Körper ist geschmolzen röthlichbraun, in der Kälte bildet er eine weifse, ausnehmend harte, anscheinend krystallinische, zerfliefsliche Masse, welche stets Silicate und Aluminate einschliefst. Vom *Kaliumselenid* konnte Er drei verschiedene Hydrate erhalten. $K_2Se.19H_2O$ entsteht in farblosen, sehr veränderlichen Krystallen bei Anwendung einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat auf 5 Thle. Wasser. $K_2Se.14H_2O$; lange biegsame Nadeln, bildet sich in concentrirterer Kalilösung (3 Thle. KOH auf 1 Thl. Wasser). Läfst man in eine sehr concentrirte Kalilösung Selenwasserstoff eintreten, so rufen die ersten Gasblasen einen Niederschlag hervor, welcher sich löst, die Flüssigkeit erhitzt sich, und beim Erkalten scheiden sich aus feinen Nadeln bestehende Krystalle ab, welche sehr veränderlich an der Luft sind; ihre Zusammensetzung ist $K_2Se.9H_2O$. Die Darstellung des wasserfreien Kaliumselenids ist sehr schwierig, und es ist unmöglich, die Beimengung von Alkalisilicaten und Aluminaten zu vermeiden.

Derselbe [1]) hat auch die *Selenide der Erdalkalimetalle* durch Einwirkung von Wasserstoff auf die entsprechenden Seleniate bei Dunkelrothgluth dargestellt. Wendet man nicht zu viel Substanz an und vermeidet man eine zu hohe Temperatur, so erhält man weifse Verbindungen, welche sehr veränderlich an der Luft sind

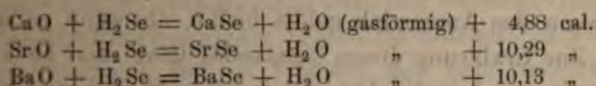
[1]) Compt. rend. 102, 1469.

d sich sofort roth färben. Sie sind wenig löslich in Wasser nd zeigen nach der Belichtung keine Phosphorescenzerscheinungen, ie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Die *Bildungsärme* dieser Selenide aus den Elementen berechnet sich für:



$$\begin{aligned} Ca, Se &= CaSe + 39{,}0 \text{ cal.} \\ Sr, Se &= SrSe + 43{,}38 \text{ „} \\ Ba, Se &= BaSe + (Z - 54{,}35) \text{ „} \end{aligned}$$

wenn Z die Bildungswärme des Chlorbaryums aus den Elementen bedeutet. Die Bildungswärme aus den wasserfreien Oxyden und gasförmiger Selenwasserstoffsäure berechnet sich:



$$\begin{aligned} CaO + H_2Se &= CaSe + H_2O \text{ (gasförmig)} + 4{,}88 \text{ cal.} \\ SrO + H_2Se &= SrSe + H_2O \text{ „} + 10{,}29 \text{ „} \\ BaO + H_2Se &= BaSe + H_2O \text{ „} + 10{,}13 \text{ „} \end{aligned}$$

Diese Zahlen weichen wenig ab von den Bildungswärmen der ntsprechenden Sulfide.

Berthelot und André[1]) haben über die *Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen* ausführlichere Untersuchungen ngestellt und constatirt, dafs aus den Ammoniaksalzen das Amoniak durch *Magnesia* und selbst durch *Kalk* nur unvollständig ausgetrieben wird. Die Salze, die der Einwirkung der lagnesia unterworfen waren, halten auch beim späteren Kochen it verdünnter Natronlösung einen Theil ihres Ammoniaks zurück, er erst beim Glühen mit Natronkalk entweicht. Kalkhydrat reibt selbst bei längerem Kochen nur einen Theil des Ammoniaks us Magnesiumammoniumphosphat aus. In der Kälte verlängert ch die Wirkung des Kalks endlos lange bei diesem Salze, ebenso uch bei den Doppelchloriden des Ammoniums mit Magnesium oder ink. Das Natron allein ist völlig wirksam bei 100°, obgleich ei Gegenwart von Magnesiumsalzen das Austreiben des Amoniaks auch eine viel längere Zeit gebraucht, als beim reinen hlorammonium. In der Kälte und verdünnter Lösung ist ihre Wirkung eine progressive und fast endlose. Man hat auf diese Verhältnisse, die in der Bildung schwieriger dissociirbarer Doppel-

[1]) Compt. rend. 103, 184, 299.

verbindungen ihren Grund haben, bei der *Bestimmung des Ammoniaks* Rücksicht zu nehmen.

Berthelot[1]) machte einige Bemerkungen über die *Zersetzung der Ammoniumsalze*[2]) vom Standpunkte der chemischen Mechanik. Danach ist die vollständige Zersetzung der Ammonsalze durch Alkalien oder Erdalkalien nicht in der Flüchtigkeit des Ammoniaks begründet (dieselbe findet auch statt, wenn die Lösung genügend verdünnt ist, dafs kein Ammoniak entweichen kann), sondern sie besteht in einer vorhergehenden und davon unabhängigen Reaction. Diese Reaction bietet jedoch das Besondere dar, dafs sie von einer *Wärmeabsorption* begleitet ist, sowohl wenn das Ammoniak gelöst bleibt, als wenn es sich entwickelt. Zur Erklärung dieses Umstandes kann man nach Isambert annehmen, dafs die Ammonsalze zum Theil dissociirt in der Lösung enthalten sind, dafs die Base nur die freie Säure sättigt, und dafs dann die Dissociation weiter fortschreiten kann. In allen Fällen hängt die chemische Metamorphose von einer doppelten Bedingung ab: Von der exothermischen, den inneren Energien des Systems angehörenden Reaction der zugesetzten Base auf den in Freiheit befindlichen Theil der Säure und der endothermischen Dissociation, welche durch den Wärmeinhalt der Flüssigkeit, also durch äufsere Energien, veranlafst wird, und welche ohne Aufhören den der ersteren Reaction zugänglichen Bestandtheil regenerirt. Aufserdem treten meistens noch weitere Complicationen hinzu, welche in der Verbindung des Ammoniaks mit den entstehenden Metallsalzen oder mit dem angewandten Oxyd, in der Verbindung der Ammonsalze mit den Metallsalzen oder dem Metalloxyd bestehen. Das Auftreten solcher secundären Verbindungen kann die Reaction aufhalten und nur zum Theil zur Ausführung bringen lassen. Alle beobachteten Gleichgewichtszustände sind jedoch nur die Resultate der zwei Arten von Energien. Das Princip der gröfsten Arbeit läfst sich daher auch auf diese Reactionen anwenden.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1354; Ann. chim. phys. [6] **9**, 283. — [2]) Vergl. Isambert, JB. f. 1885, 409 und die vorhergehende Mittheilung.

W. C. Williams[1]) hat nach den bisher bekannten Methoden[2]) Chlorid der Salpetersäure (*Nitroxyl- oder Nitrylchlorid*) darstellen versucht, ohne jedoch, ebenso wie Meifsner[3]), zu einem heren Resultat hinsichtlich der Existenz dieses Körpers zu angen. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Bleirat im Ueberschufs wurden rothe Dämpfe erhalten, welche dünntem Stickstoffdioxyd glichen. In der mit einer Kältechung abgekühlten Vorlage sammelten sich jedoch nur wenige pfen einer gelblichrothen Flüssigkeit an. Bei der Einwirkung reiner Salpetersäure auf überschüssiges Phosphoroxychlorid rde ein Destillat erhalten, das stets mit letzterem verunreinigt r. Bei der Einwirkung der beiden im molekularen Verhältnifs zugeschmolzenen Röhren bildeten sich zwei Schichten, eine re, tiefroth gefärbte und leicht bewegliche, und eine untere be und klebrige. Die letztere war Phosphorsäure. Beim Oeffnen Röhren entwich ein bei — 16° nicht condensirbares Gas, Chlor und *Nitrosylchlorid*, NOCl, bestehend. Bei der Einkung der *Chlorsulfonsäure* auf *Nitrate* entwickelte sich zuerst — 18° nicht condensirbares Chlor, erst später beim Ermen bildeten sich braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure, lche sich bei der Abkühlung verdichteten. *Sulfurylchlorid*, $_2Cl_2$, wirkt in analoger Weise; der Vorgang läfst sich durch Gleichung $SO_2Cl_2 + 2KNO_3 = N_2O_4 + Cl_2 + SO_4K_2$ drücken. Die Reaction findet übrigens schwierig und unvollndig statt. Statt des erwarteten Nitrylchlorids bildeten sich ner seine Componenten N_2O_4 und Cl_2. Auch bei der Einkung von Chlor auf Stickstoffperoxyd, die Er sowohl bei kler Rothgluth als auch bei einer 150° nicht übersteigenden nperatur stattfinden liefs, konnte das erwartete Nitrylchlorid ht erhalten werden. Bei Rothgluth bildete sich stets Nitrosylorid, während bei niederen Temperaturen nur eine Auflösung Chlors in dem Stickstoffperoxyd erhalten wird.

[1]) Chem. Soc. J. 49, 222. — [2]) Vergl. Williamson, JB. f. 1854, 308; Schiff, JB. f. 1857, 106; R. Müller, JB. f. 1862, 91; Odet u. Vignon, . f. 1870, 275; Hasenbach, JB. f. 1871, 238; Heintze, JB. f. 1871, . — [3]) JB. f. 1876, 194.

F. Molnár[1]) hat den Einfluſs einiger Gase und Dämpfe auf die *Entzündungstemperatur des Phosphors* und auf die langsame Verbrennung desselben studirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Entzündung des Phosphors in atmosphärischer Luft, die mit Ozon gesättigt ist, oder in mit Ozon gesättigtem Sauerstoff, tritt bei höherer Temperatur ein, als in reiner atmosphärischer Luft; die Entzündungstemperatur liegt in der mit Ozon beladenen Luft etwa 4⁰ höher als in reiner Luft. Der Phosphor entzündet sich in feuchter Luft und in feuchtem Sauerstoff leichter als in den trockenen Gasen. In der bei 17⁰ mit Wasserdampf gesättigten Luft entzündet sich der Phosphor bei 38,1⁰, in der bei 30⁰ gesättigten schon bei 30,1⁰. Die Dämpfe von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Citronenöl und wahrscheinlich aller jener Körper, welche das Leuchten verhindern, bewirken dies dadurch, daſs sie auf der Oberfläche des Phosphors chemisch gebunden werden oder nur darauf haften bleiben und so mechanisch die Oberfläche vor dem Luftzutritt schützen. In der bei 18⁰ mit Alkoholdampf gesättigten Luft entzündete sich der Phosphor erst bei 47⁰, in der ätherdampfhaltigen erst bei 82⁰, in der schwefelkohlenstoffhaltigen bei 87⁰. Beim Erhitzen des Phosphors in Luft, die sehr wenig Terpentinöldampf enthielt, trat die Entzündung bei 71⁰ ein, in der bei 18⁰ mit Terpentinöldampf gesättigten Luft konnte das Erhitzen bis 205⁰ fortgesetzt werden, ohne daſs der Phosphor sich entzündete, wenn der Apparat nicht gerüttelt wurde; beim Rütteln des geschmolzenen Phosphors entzündete sich derselbe schon bei 45⁰. Die Differenz, welche in der Entzündungstemperatur des Phosphors, in trockener und feuchter Luft oder Sauerstoff besteht, kann aus der Differenz der frei werdenden Wärmemenge bei Bildung der Verbrennungsproducte erklärt werden. Die *Bildungswärme* des wasserfreien *Trioxyds* ist $P_2, O_3 = + 244000$ cal., die der wässerigen phosphorigen Säure $P_2, O_3, Aq. = 250060$ cal., also um 5960 cal. gröſser als im ersten Fall.

A. Cavazzi[2]) hat die noch wenig bekannte Einwirkung des *Phosphorwasserstoffs auf schweflige Säure* näher untersucht. In

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 681; Ausz. aus Ungar. math. naturw. Ber. 2, 419. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 169.

einen Ballon von ca. 1 Liter Inhalt, welcher mit nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllt war, werden 40 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure eingeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reduction sehr langsam. Es wurde daher auf dem Wasserbade bis auf 60 oder 70° erwärmt, was ohne Schwierigkeiten geschehen konnte. Nach zwei Stunden war die Reaction vollendet, die nach dem Erkalten in den Ballon eintretende Wassermenge ergab diejenige Menge Phosphorwasserstoff, welche sich an der Umwandlung der schwefligen Säure betheiligt hatte. Das Endresultat läfst sich durch folgende Gleichung $PH_3 + 2H_2SO_3 = H_3PO_4 + 2H_2O + S_2$ ausdrücken. Eine kleine Menge von unterphosphoriger Säure, welche in der Lösung bleibt, zeigt jedoch, dafs die Reaction in drei Perioden verläuft. I. $2PH_3 + 2H_2SO_3 = 2H_3PO_2 + 2H_2O + S_2$; II. $2H_3PO_2 + H_2SO_3 = 2H_3PO_3 + H_2O + S$ und III. $2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + H_2O + S$. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke 100 ccm SO_2, 200 ccm PH_3 und 40 ccm H_2O und bewegt dieselbe, um das Quecksilber fein zu vertheilen, so ist schon nach 20 bis 25 Minuten die Reaction vollendet. In der Glocke bleiben noch 100 ccm Phosphorwasserstoff; eine gleiche Menge hat sich mit der schwefligen Säure umgesetzt. Gleichzeitig entsteht Schwefelquecksilber und in der Lösung läfst sich die Anwesenheit von unterphosphoriger Säure erkennen. Bei Gegenwart von einer gröfseren Menge fein vertheilten *Quecksilbers* geht daher die Reaction nach der Gleichung $PH_3 + H_2SO_3 + Hg = H_3PO_2 + H_2O + HgS$ von statten.

T. E. Thorpe und A. E. Tutton[1]) haben durch Verbrennen von Phosphor in einem beschränkten Luftstrome und Hindurchleiten der Verbrennungsproducte durch mit Dampf erwärmte Röhren ein von Phosphor freies Gemenge von *Phosphortrioxyd* und *-pentoxyd* erhalten. Es gelang Ihnen, Producte darzustellen, in denen nahezu gleiche Mengen P_2O_3 und P_2O_5 enthalten waren, während nach Pagels[2]) die Menge des Trioxyds selten 1/3 von des Pentoxyds übersteigt. Die von Reinitzer[3]) beim Be-

[1]) Chem. Soc. J. 49, 833. — [2]) JB. f. 1856, 281. — [3]) JB. f. 1881, 189.

handeln dieser Oxyde mit Wasser erhaltene gelbe und neutral reagirende und beim Erhitzen coagulirende Lösung konnten Sie nicht beobachten. Beim Schütteln der bei der Verbrennung des Phosphors auftretenden Producte mit gestofsenem Eis erhielten Sie eine Lösung, welche zufällig gelb gefärbt sein konnte, aber beim wiederholten Filtriren vollkommen farblos wurde, stets eine stark saure Reaction besafs und auch beim Erhitzen auf 80° vollkommen klar blieb. Ein Theil dieser Verbrennungsproducte wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte Röhre übergefüllt, die Röhre zu einer Spitze ausgezogen, luftleer gemacht, zugeschmolzen und dann steigenden Temperaturen ausgesetzt. Bei circa 290° schien die weifse Masse sich zu ändern, eine beträchtliche Menge eines orangefarbenen oder rothen Suboxyds bildete sich und in einiger Entfernung davon war ein Sublimat von klaren durchsichtigen und stark glänzenden Krystallen zu bemerken. Der gefärbte Rückstand bestand aus einem Gemenge von Phosphorsuboxyd und Phosphorpentoxyd. Die Krystalle konnten ohne die geringste Veränderung auf 100° erhitzt werden, die Kanten blieben noch vollkommen scharf. Beim Erhitzen auf 180° verflüchtigten sie sich und bildeten sich wieder in den nicht erhitzten Theilen der Röhre. Die Krystalle waren vollkommen homogen, schienen auf den ersten Anblick Würfel zu sein, bei näherer Untersuchung erwiesen sich aber die Winkel nicht als rechte. Dünne Krystalle zeigten eine sehr deutliche Polarisation, welche die Möglichkeit ausschliefst, dafs sie dem tetragonalen System angehören. Nach L. Fletcher sind dieselben orthorhombisch. Sie lösen sich fast augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung in Wasser, die Lösung zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Soda wird nicht wie bei der Unterphosphorsäure die Bildung eines schwer löslichen Salzes beobachtet, sondern die neutralisirte Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure einen dicken Syrup, der nach längerem Stehen eine krystallinische Masse bildet, und somit ganz das charakteristische Verhalten von neutralem Natriumphosphit zeigt. Die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung P_2O_4. Sie sind daher als *Phosphortetroxyd*, entsprechend

Stickstofftetroxyd und Antimontetroxyd zu betrachten und sind rscheinlich isomorph mit dem *Cervantit*, Sb_2O_4, der auch orhombisch krystallisirt. Ob das Molekulargewicht der Formel $_4$ entspricht, ist noch zu untersuchen. Das Verhalten gegen sser findet seine einfachste Erklärung in der Annahme, dafs neue Oxyd das gemischte Anhydrid der Phosphorsäure und sphorigen Säure ist, wie man auch das Antimontetroxyd als monsaures Antimonoxyd zu betrachten pflegt. Es könnte auch das Anhydrid der Unterphosphorsäure angesehen werden. Lösung der letzteren frisch bereitet, verhält sich jedoch ganz ers, als die Lösung des Phosphortetroxyds. Sie reducirt cksilbersalze nicht und giebt mit Silberlösung einen weifsen derschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt, auch liefert ein schwer lösliches Natriumsalz, $P_2O_6Na_2H_2$, lauter Reactionen, bei der Lösung des neuen Oxyds nicht erhalten werden. sind daher der Ansicht, dafs das letztere nicht das Anhy- d der Unterphosphorsäure ist, sondern das wahre Phosphor- roxyd, das sich gegen Wasser ebenso verhält, wie Stickstoff- roxyd bei niederer Temperatur. Dafs es nicht lediglich eine rbindung von P_2O_3 mit P_2O_5 ist, scheint aus der unveränder- hen und gleichzeitigen Bildung von Phosphorsuboxyd hervorzu- hen, welches sich wahrscheinlich aus dem Phosphortrioxyd tsprechend der Gleichung $7P_2O_3 = 5P_2O_4 + P_4O$ gebildet t. Ein krystallinisches Sublimat beim Erhitzen der Verbren- ngsproducte des Phosphors ist schon von Hautefeuille und rrey[1]) erhalten, aber für eine der drei Modificationen des osphorpentoxyds gehalten worden. Bei dem Fehlen analytischer ten ist es nicht unwahrscheinlich, dafs dieses sublimirte Pent- yd identisch ist mit dem beschriebenen Tetroxyd.

Nach A. Sänger[2]) entsteht bei der Einwirkung von Silber- trat auf phosphorige Säure in neutraler oder schwach moniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur *Unter- osphorsäure*[3]), unter Reduction des Silbersalzes zu *Silberoxydul*,

[1]) JB. f. 1884, 358. — [2]) Ann. Chem. 232, 14 bis 42. — [3]) Vergl. hilipp, JB. f. 1873, 313.

entsprechend der Gleichung $8 AgNO_3 + 2 PO_3H_3 + H_2O + 8 NH_3 = Ag_4O + P_2O_6Ag_4 + 8 NO_3NH_4$. Das entstandene Silberoxydul zerfällt aber äufserst schnell, vornehmlich bei Ueberschufs von Ammoniak oder bei Mitwirkung von Wärme und bewirkt eine weitere Oxydation der Unterphosphorsäure zu dreibasischer Phosphorsäure. Die phosphorige Säure verhält sich demnach einer ammoniakalischen Silberlösung gegenüber ähnlich, wie die schweflige Säure dem Braunstein gegenüber sich verhält, indem dieselbe in der Kälte in Unterschwefelsäure übergeht, in der Wärme jedoch zu Schwefelsäure oxydirt wird. Versuche, um zu sehen, ob die phosphorige Säure auch durch Braunstein oder Bleihyperoxyd zunächst zu Unterphosphorsäure oxydirt werde, ergaben, dafs hier bereits in der Kälte die Oxydation bis zur Phosphorsäure fortschreitet. Der weifse krystallinische Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wenn Silbernitratlösung zu einer Lösung von phosphoriger Säure gefügt wird, besteht aus *phosphorigsaurem Silber*. Mittelst einer wässerigen Lösung von Unterphosphorsäure erhielt Er beim Eindampfen über Schwefelsäure aus der syrupdicken, etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit weifse Krystalle eines neuen [1]) *Unterphosphorsäurehydrats*, $P_2O_6H_4 . H_2O$. Die Krystalle beginnen bei 79,5° zu schmelzen und sind bei 81,5° vollständig geschmolzen. Die wieder erstarrte Säure schmilzt schon bei 70°, dann krystallisirt die Säure nicht mehr, sondern bleibt eine amorphe durchsichtige Masse. Die von den Krystallen übrig gebliebene Mutterlauge verhält sich wie ein aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehendes Gemisch. Er ist ferner der Ansicht, dafs die Zersetzung der Unterphosphorsäure bezw. ihres krystallisirten Hydrats von Anfang an nach der Gleichung $P_2O_6H_4 + H_2O = PO_4H_3 + PO_3H_3$ stattfindet, so dafs ein Gemenge von Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure entsteht [2]). — Versuche, ein *Pentahydrat der Phosphorsäure*, $PO_4H_3 . H_2O$, d. h. eine *Pentahydroxylphosphorsäure*, $P(OH)_5$, darzustellen, hatten keinen Erfolg.

---

[1]) Vergl. JB. f. 1885, 432 und die folgende Mittheilung. — [2]) Vergl. diesen Bericht S. 348 u. 352.

A. Joly[1]) hat Seine[2]) Angaben über die *Hydrate der* *terphosphorsäure* vervollständigt. Im trockenen Vacuum ver-en die Krystalle des schon früher beschriebenen Tetrahydrats, $)_4 . 4H_2O$, Wasser, ohne jedoch zu effloresciren; sie verflüssigen zum Theil und verwandeln sich nach und nach in kleine stalle des normalen Hydrats $P_2O_4 . 2H_2O$. Unter gewöhn-em Druck verwittern die Krystalle des Tetrahydrats an kener Luft. Das neue *Hydrat*, $P_2O_4 . 2H_2O$, schmilzt gegen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Berührung mit m Fragment der ursprünglichen Krystalle vollständig wieder arrt. Gegen 70° zersetzt es sich unter beträchtlicher Wärme-wickelung in eine Mischung von phosphoriger Säure und aphosphorsäure. Da sie aufserordentlich zerfliefslich ist, so ihre Behandlung an der Luft sehr schwierig. Das *Tetrahydrat*, $)_4 . 4H_2O$, verflüssigt sich gegen 62 bis 62,5°; die über-molzene Säure setzt beim Erkalten kleine schneeartige Kry-lle ab, welche wahrscheinlich aus dem Dihydrat bestehen. vahrt man die Krystalle unter einer Glocke über Schwefel-re auf, so verwittern sie etwas und der Schmelzpunkt sinkt 55°, demjenigen des normalen Hydrats. Die Unterphosphor-re und ihr Hydrat sind vollkommen beständig, wenn man sie en Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Bei Gegenwart von sser und unter noch nicht genügend bekannten Umständen setzt sich die Unterphosphorsäure leicht in phosphorige re und Phosphorsäure. Haben sich daher die Krystalle in syrupförmigen Lösung der Unterphosphorsäure gebildet, so ssen sie sofort von der Mutterlauge getrennt und getrocknet rden. Läfst man die Krystalle in Berührung mit der Mutter-ge, so verschwinden sie nach einiger Zeit, und es ist dann cht, die oben angegebene Zersetzung zu constatiren. Dieselbe rsetzung findet statt, wenn man die Lösung der Unterphos-horsäure über das Hydrat $P_2O_4 . 4H_2O$ hinaus zu concentriren rsucht, um direct das Dihydrat zu erhalten. Bezüglich der *Abscheidung der Unterphosphorsäure* aus ihrem Baryumsalz fügt

[1]) Compt. rend. 102, 110. — [2]) JB. f. 1885, 432.

Er noch ergänzend hinzu, dafs Er bei der Zersetzung durch Schwefelsäure jede Erwärmung möglichst vermeidet, kalt filtrirt und auswäscht, und das Filtrat, so verdünnt es auch sein mag, ausschliefslich im Vacuum concentrirt. — In einer zweiten Abhandlung machte Er[1]) nähere Angaben über die *Zersetzung der Unterphosphorsäure.* Erhitzt man das normale Hydrat auf 70°, so verflüssigt es sich plötzlich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Das Reactionsproduct ist ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter Syrup, der sich im Wasser unter Wärmeentwickelung löst; die Lösung wird nicht mehr durch Silbernitrat gefällt, nach einiger Zeit findet jedoch die Abscheidung von metallischem Silber statt. Bei dieser Umwandlung vollzieht sich keine Gewichtsveränderung, und man kann daher annehmen, dafs jene sich einfach in Metaphosphorsäure und phosphorige Säure zersetzt, oder dafs sich ein Gemenge von Pyrophosphorsäure und einer noch unbekannten pyrophosphorigen Säure bilde. Wie dem auch sein möge, in Berührung mit Wasser geht dieses Gemenge sofort in ein solches von phosphoriger Säure und gewöhnlicher Phosphorsäure über. Beim Neutralisiren mit Natronlauge verhält sich die Mischung wie eine mehrbasische Säure. Silbernitrat giebt nach der Sättigung sogleich einen gelben Niederschlag und auch die Neutralisationswärme ist fast dieselbe, wie sie beim Neutralisiren der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Unterphosphorsäure mit 2 Aequivalent Natronhydrat auftritt, während die durch Erhitzen der Phosphorsäure entstandene Metaphosphorsäure beim Sättigen mit 2 Aequivalent Natronhydrat eine kleinere Neutralisationswärme zeigt. Die Lösung der durch Wärme zersetzten Unterphosphorsäure in Wasser ist von einer Wärmeentbindung (6,1 cal.) begleitet. Zieht man von dieser Zahl die Hälfte der Lösungswärme der flüssigen phosphorigen Säure (2,94/2 cal. = 1,47 cal.) ab, so erhält man die *Lösungswärme* der bei niederer Temperatur gebildeten Metaphosphorsäure (6,1 — 1,47 = 4,63 cal.). Wenn sich die Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure zersetzt, so war vor-

---

[1]) Compt. rend. **102**, 760.

n, dafs bei stärkerem Erhitzen die Producte der Zer-
ler phosphorigen Säure, Phosphorwasserstoff und Ortho-
säure, auftreten. Die Reaction ist jedoch verschieden
nigen, welche man bei der freien phosphorigen Säure
t. Diese schmilzt bei 70° zu einem farblosen Liquidum
n 180° verwandelt sie sich regelmäfsig in Phosphorsäure
t selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, ohne dafs die
it ihre Durchsichtigkeit verliert. Erhitzt man dagegen
hung von Metaphosphorsäure und phosphoriger Säure
0°, so trübt sich dieselbe, es entwickeln sich Blasen
stentzündlichen Gases, und es scheidet sich ein orange-
iederschlag ab, welcher in einigen Augenblicken die
sse einnimmt, und alle Eigenschaften des *festen Phos-
erstoffs* besitzt. Löst man in Wasser auf, neutralisirt
r Base und fällt mit Silbernitrat, so erhält man einen
Niederschlag; die phosphorige Säure verhält sich daher
nwart der wasserentziehenden Metaphosphorsäure ganz
ls im freien Zustande. Es bildet sich bei dieser Zer-
Pyrophosphorsäure und flüssiger Phosphorwasserstoff,
sich sofort in gasförmigen und festen zersetzt. Diese
rsetzungen charakterisiren sehr scharf das *Dihydrat* der
sphorsäure. Das *Tetrahydrat* derselben, $P_2O_4 . 4H_2O$,
ich ganz anders [1]). Bringt man die Krystalle rasch auf
peratur, die wenig über ihrem Schmelzpunkt (62°) liegt,
sigen sie sich schnell, und beim Erkalten findet wieder
ges Festwerden statt. Hält man jedoch die Säure
it lang auf dieser Temperatur, so zeigt eine kleine
ursteigerung in der geschmolzenen Masse eine allmähliche
g an; die Flüssigkeit krystallisirt nicht mehr voll-
eim Erkalten und der flüssig gebliebene Theil zeigt die
n der phosphorigen Säure. Diese Zersetzung erfolgt
samer als die des Dihydrats. Ueber die Zersetzungs-
kann mit Rücksicht auf den gröfseren Wassergehalt
ifel existiren. Es sind Orthophosphorsäure und phos-

[1]) mpt. rend. 102, 1065.

phorige Säure, welche auch beim Erhitzen der mehr oder we
concentrirten Lösungen der Unterphosphorsäure entstehen,
schon Salzer[1]) nachgewiesen hat. Erhöht man die Tempe
des geschmolzenen Hydrats über 100°, so verliert es W
und gegen 180° entwickelt sich nicht selbstentzündlicher Phos
wasserstoff. Auch bei gewöhnlicher Temperatur unterliege
Krystalle des Tetrahydrats, wenn sie ein wenig Mutterlauge
schliefsen, selbst in zugeschmolzenen Röhren einer allmähli
und sehr langsamen Zersetzung in Orthophosphorsäure
phosphorige Säure. Da es nun sehr schwierig ist, jede
von Mutterlauge auszuschliefsen, so wird diese Spur immer
Anstofs zur Umwandlung abgeben. Auch im trockenen Va
lassen sie sich nicht conserviren, da sie hierbei in das no
Hydrat übergehen. Dies ist der Fall, wenn sich die Kry
auf einer porösen Unterlage befinden, welche die Spuren vo
hängender Mutterlauge aufzusaugen vermag. Versäumt man
Vorsicht, sondern bringt man die mit Mutterlauge durchträ
Krystalle in das Vacuum, so vermehrt sich die Flüssigkeit
Krystalle zerfallen, und nach einigen Tagen bleibt am Bode
Gefäfses ein krystallinisches Pulver, welches allmählich
verschwindet. Joly glaubte anfänglich in diesem Krystallp
ein *neues Hydrat*, $P_2O_4 . 3H_2O$, aufzufinden. Genauere Beob
tungen haben jedoch gezeigt, dafs die Zusammensetzung
änderlich war und sich derjenigen des Dihydrats zuneigte. U
dem Mikroskop erschien das Pulver aus Krystallfragmenten
den kleinen rechtwinkeligen Tafeln des normalen Hydrat
bestehen. Ein *Trihydrat* scheint sich daher nur vorüberge
bilden zu können. Das von Sänger[2]) beschriebene Hydrat
Unterphosphorsäure, $P_2O_4 . 3H_2O$, bestand daher wahrschei
aus dem Tetrahydrat, das bei den Versuchen, es von der Mu
lauge zu befreien, eine theilweise Entwässerung erfahren h
oder aus einem Gemenge des Di- und Tetrahydrats, wie ge
wöhnlich bei Gegenwart von Phosphorsäure und phospho
Säure erhalten wird.

---

[1]) JB. f. 1877, 229. — [2]) Dieser Bericht, S. 346.

Th. Salzer[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über *Unterphosphorsäure* fortgesetzt. Nachdem sich ergeben hatte, dafs die Bildung von Unterphosphorsäure den schliefslichen Uebergang der Pelletier'schen Säure in Phosphorsäure nicht verhindern konnte, hat Er die Wirkung des Luftsauerstoffs auf phosphorige Säure untersucht und nachgewiesen, dafs Mischungen derselben sowohl mit Wasser als auch mit Phosphorsäure selbst bei jahrelangem Aussetzen der Luft eine Verminderung in der Menge der phosphorigen Säure nicht erfahren. Wie Er früher erwähnt, bildet sich bei der Oxydation der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ein Gemenge von Ortho- und Pyrophosphorsäure. Zur näheren Feststellung, ob die beiden Säuren als Oxydationsproducte von zwei verschiedenen Molekülgruppen auftreten, oder ob die Orthosäure nur der Einwirkung der Mineralsäure auf die Pyrosäure ihre Entstehung verdankt, hat Er das neutrale unterphosphorsaure Natron mit Brom behandelt und dasselbe in saures *pyrophosphorsaures Natron* umgewandelt, wodurch im Sinne der letzteren Ansicht entschieden ist, und die von Volhard[3]) aufgestellte Constitutionsformel eine weitere Bestätigung erfährt. Von Salzen der Unterphosphorsäure hat Er noch folgende untersucht. *Neutrales Magnesiumsalz*, *Dimagnesiumsubphosphat*, $Mg_2P_2O_6 . 12H_2O$, entsteht beim Versetzen der Lösung von Tetranatriumsubphosphat mit Magnesiumsulfat als krystallinischer Niederschlag, wenn die Fällung in der Kälte, als eine erst nach längerer Zeit krystallinisch werdende Gallerte, wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wird. Mikrokrystallinische rhombische oder durch Abstumpfung der Kanten scheinbar hexagonale Täfelchen, welche in Wasser fast unlöslich (1 : 15000) sind, schwierig von Essigsäure, leicht von Unterphosphorsäure und Mineralsäuren aufgelöst werden. Bei 110° verliert es 10 Mol., ein weiteres bei 170°, während das letzte nicht ohne theilweise Zersetzung abgegeben wird. *Saures Magnesiumsalz*, *Monomagnesiumsubphosphat*, $Mg_2H_2P_2O_6 . 4H_2O$, wird durch Auf-

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 114. — [2]) JB. f. 1877, 229; f. 1878, 224; f. 1881, 191; f. 1882, 245. — [3]) Anmerkung der JB. f. 1882, 245 citirten Abhandlung.

lösen des normalen Salzes in 1 Mol. Unterphophorsäure oder durch Digestion des Monobaryumsubphosphats mit Magnesiumsulfat erhalten und liefert beim Eindunsten der Lösung krystallinische Rinden des sauren Salzes, welche bis auf einen kleinen Rest ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf 150° verlieren. Einmal abgeschieden, löst es sich in Wasser bedeutend schwerer auf. *Ammoniummagnesiumsubphosphat* scheint sich zu bilden, wenn eine, Chlorammonium enthaltende Lösung von Magnesiumsulfat mit neutralem Natriumsubphosphat versetzt wird. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auswaschen noch Ammoniak enthält und bei der Analyse einem Gemenge von $NH_4Mg_{3/2}P_2O_6 + 6H_2O$ und $(NH_4)_2MgP_2O_6 + 6H_2O$ zu entsprechen scheint. *Saures Calciumsalz*, *Monocalciumsubphosphat*, $CaH_2P_2O_6 . 6H_2O$, wird erhalten, wenn frisch gefällter, neutraler, unterphosphorsaurer Kalk in phosphorsäurefreier Unterphosphorsäure genau im Verhältnifs 1 : 1 gelöst wird. Beim Eindunsten im Exsiccator bildet sich eine asbestartige Masse, welche sich in Krystalle verwandelt. Auch durch Digestion von saurem unterphosphorsaurem Baryum mit 1 Mol. schwefelsaurem Kalk wird eine Lösung erhalten, welche, bei 25° verdunstet, das Salz in unscheinbaren Efflorescenzen zurückläfst. Die Krystallform ist nach Haushofer monoklin. $a : b : c = 1{,}1342 : 1 : 2{,}5426$; $\beta = 85^0\ 29'$; tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen mit den Flächen $0P$, $-P$, P, $-{}^1/_3P$, ${}^1/_2P\underline{\infty}$. Die Krystalle verwittern leicht unter Verlust von 4 Mol. Wasser, die beiden letzten entweichen erst bei 150°. Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei dem sauren Magnesiumsubphosphat. *Neutrales Silbersalz*, *Tetrasilbersubphosphat*, $Ag_4P_2O_6$, ist ein weifser, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der in Unterphosphorsäure so wenig löslich ist, dafs sich das saure Salz nicht darstellen läfst. — Bezüglich der von Sänger[1]) ausgesprochenen Ansicht, dafs die Unterphosphorsäure beim Einengen nicht in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure, sondern Orthophosphorsäure zerfalle, bemerkt Er[2]), dafs Er das Vorhandensein von Pyrophosphorsäure durch Dar-

[1]) Dieser Bericht S. 346. — [2]) Ann. Chem. 232, 271.

llung des Natriumsalzes constatirt habe, während Sänger nur aus r Farbe des gefällten Silbersalzes Seine Schlüsse gezogen habe.

A. Dufet[1]) hat die *Natriumsalze der Pyrophosphorsäure und terphosphorsäure* krystallographisch untersucht. Diese Salze ben das Eigenthümliche, dafs sie bei gleicher Anzahl von Naumatomen auch eine gleiche Anzahl von Krystallwassermolelen enthalten. *Normales Natriumpyrophosphat*, $Na_4P_2O_7 . 10H_2O$, *ures Natriumpyrophosphat*, $Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$. *Normales Naumhypophosphat*, $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$, *saures Natriumhypophosphat*, $_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$. Dieser Analogie in der Zusammensetzung tspricht auch eine ähnliche Krystallform. Die Constanten der iden normalen Natriumsalze sind beim Natriumpyrophosphat: norhombisches Prisma von 76,16′; $a : b = 1 : 1,1626$; beim triumhypophosphat: klinorhombisches Prisma von 79° 24′; $a : b$ 1 : 1,20698. Die Constanten der sauren Salze sind beim Pyroosphat: klinorhombisches Prisma von 61° 8′; $a : b = 1 : 0,907$; im Hypophosphat: klinorhombisches Prisma von 63° 38′; $a : b$ = 1 : 0,9067. Er hat ferner noch specifisches Gewicht und Molelarvolumen der vier Salze ermittelt:

Salze	Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz
$Na_4P_2O_7 . 10H_2O$ . . .	446	1,824	244,6	9,8
$Na_4P_2O_6 . 10H_2O$ . . .	430	1,832	234,8	
$Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$ . .	330	1,848	178,6	8,0
$Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$ . .	314	1,840	170,6	

Die Vermehrung des Molekularvolums durch Hinzutritt von inem Sauerstoffatom ist beinahe die gleiche in den beiden Reihen. Es besteht jedoch hier kein Isomorphismus im Sinne von Mitcherlich, sondern es treten ähnliche Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung hervor, wie sie von Marignac ufgefunden worden sind.

A. Joly[2]) stellt *reine Phosphorsäure* dadurch her, dafs Er reines Monoammoniumphosphat in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Salmiak absaugt, dieselbe zur Zerstörung des Ammoniaks mit etwas Salpetersäure versetzt,

[1]) Compt. rend. 102, 1327. — [2]) Compt. rend. 102, 316; Bull. soc. chim. [2] 45, 329.

in einer Porcellanschale und zuletzt in einer Platinschale abdampft. Da das gewöhnliche, im Handel vorkommende Diammoniumphosphat unrein ist, so wird es in kochendem Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction (mit Methylorange) versetzt und das sich ausscheidende Monoammoniumphosphat durch Umkrystallisiren gereinigt. Ist das Ammoniumphosphat arsenhaltig, was oft der Fall ist, so muſs es vorher nach bekannten Methoden gereinigt werden. Bezüglich der *Titrirung der Phosphorsäure und Arsensäure* durch Alkalien macht Er folgende Angaben. Die *Phosphorsäure* kann in den meisten Fällen mit einer hinreichenden Genauigkeit titrirt werden, wenn man als Indicator *Orange III* verwendet. Phenolphtaleïn, welches eine Sättigung mit 2 Aeq. Natronhydrat anzeigt, giebt dagegen ungenauere Resultate. Auch das von Engel[1]) empfohlene *Blau*, C_4B, ist für eine genaue Bestimmung nicht zu empfehlen. Die *Arsensäure* giebt fast identische Resultate. Zur genaueren Bestimmung der beiden Säuren bedient Er sich einer titrirten Barytlösung. Die saure mit Phenolphtaleïn versetzte Flüssigkeit giebt auf Zusatz der Barytlösung zuerst einen gallertigen Niederschlag, der sich aber in der sauren Flüssigkeit rasch in krystallinisches Dibaryumphosphat verwandelt. Die Operation ist beendet, wenn ein Tropfen der Barytlösung eine dauernde Rothfärbung hervorbringt. Die Umwandlung des gallertigen Niederschlages in das krystallinische Dibaryumsalz vollzieht sich bei der Arsensäure besonders rasch.

A. Joly[2]) hat über die Bildung der *Dimetallphosphate und verwandter Salze* Untersuchungen angestellt. Es ist bekannt, daſs bei der Einwirkung des *Dinatriumphosphats* auf Metallsalze entweder ein Di- oder Trimetallphosphat entsteht. Mit Silbernitrat bildet sich z. B. das gelbe Trisilberphosphat und die Lösung enthält freie Säure. Bei den Salzen der Erdalkalimetalle des Mangans etc. ist das Endproduct dagegen ein krystallisirtes Dimetallphosphat. Im Augenblick, in welchem man die beiden

---

[1]) Vergl. eine Entgegnung von Engel, Compt. rend. 102, 431. — [2]) Compt. rend. 103, 1129.

eiten mischt, beobachtet man die Bildung eines gallertigen
hlags, dessen Zusammensetzung bei genügender Verdün-
r Flüssigkeiten nur wenig von der eines Trimetallphos-
ch unterscheidet, während aus der Reaction des Filtrats,
gen Lackmus, neutral gegen Methylorange, die Gegen-
n Monometallphosphat sich ergiebt. Die erste Reaction
sich daher gemäfs der Gleichung $4\,PO_4Na_2H + 4\,\overset{''}{M}A$
$)_2\overset{''}{M}_3 + (PO_4)_2\overset{''}{M}H_4 + 4\,Na_2A$, sie entspricht einem un-
gen Gleichgewichtszustande und es tritt eine zweite Reac-
, deren mehr oder weniger rascher Verlauf von den mit
nperatur und Verdünnung veränderlichen Bedingungen
oilität abhängt. Die Monometallphosphate des Calciums,
ms, Baryums und Mangans werden durch Wasser in ein
lphosphat und freie Säure zersetzt. Die letztere wirkt
f das Trimetallphosphat ein und wandelt es gleich-
das Dimetallphosphat um. Ist die Stabilität des Mono-
osphats gegen Wasser eine relativ grofse, wie beim
phosphat, so geht die Umwandlung nur sehr langsam von
und man erreicht die vollständige Umwandlung nur,
an einige Tropfen freier Phosphorsäure hinzusetzt. Da
sten Dimetallphosphate bei 100° durch Wasser weiter
werden, so erhält man bei der Fällung der Alkaliphos-
der Siedhitze zunächst einen gallertigen Niederschlag, der
nisch wird, dabei aber ein Trimetallphosphat bleibt. Dieses
läfst sich jedoch nur dann erhalten, wenn man es so-
on der sauren Flüssigkeit abfiltrirt. Stellt man jedoch den
hlag mit der Flüssigkeit in der Kälte hin, so findet
ine mehr oder weniger vollständige Umwandlung in das
lphosphat statt. Dies ist der Grund der widersprechenden
, welche über die Zusammensetzung der durch Dinatrium-
t gebildeten Niederschläge gemacht worden sind. Auch
ung des Silberphosphats kann als eine solche betrachtet
welche sich in zwei Phasen vollzieht; in der ersten
von Trimetall- und Monometallphosphat, in der zweiten
ng des letzteren in Trimetallphosphat und freie Säure.
lung eines Dimetallphosphats ist hier unmöglich, da sich

ein solches sofort durch Wasser zersetzt. Nimmt man die doppelte Zersetzung zwischen dem alkalischen Monometallsalz einer zweibasischen Säure, z. B. Unterphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, und der Lösung eines Metallsalzes vor, so bemerkt man sehr deutlich die unmittelbare Fällung eines Dimetallphosphats, das sich bald ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen körnigen Niederschlag umwandelt, bald als Monometallsalz herauskrystallisirt. Führt man diese Fällungen in einem Calorimeter aus, so lassen sich die verschiedenen Phasen der Reaction durch die thermischen Erscheinungen wahrnehmen [1]. Die Bildung des *Dicalciumphosphats* zeigt folgende *Wärmetönungen*:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $CaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10°

Gallertartiger Niederschlag (3 Min.)	— 2,92 cal.	Summa
Krystallisation (5 Min.)	+ 2,87 „	— 0,05 cal.
PO_4H_3 + $Ca(OH)_2$ gelöst = PO_4CaH + H_2O	+ 26,9 „	

Die Zahl — 2,92 cal. scheint anzudeuten, dafs der Niederschlag aus PO_4CaH und $^1/_2(PO_4)_2Ca_3$ besteht und dafs in der Lösung $^1/_2(PO_4)_2CaH_4$ enthalten ist. *Barymphosphate und -arseniate.* Man erhält zuerst einen gallertartigen Niederschlag und ein gegen Lackmus neutrales Filtrat; nach einigen Minuten krystallisirt *Dibarymphosphat* bezw. *-arseniat*:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10,4°

Gallertiger Niederschlag (2 Min.) . . . . . . 0 cal.
Krystallisation (6 Min.) . . . . + 1,21 „
PO_4H_3 + $Ba(OH)_2$ gelöst = PO_4BaH (gallert.) + 26,6 cal.; kryst. + 27,8 cal.

AsO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10,9°

Gallertiger Niederschlag (1 Min.), Lösung neutral	— 0,1 cal.	Summa
Krystallisation (3 Min.)	+ 0,6 „	+ 0,5 cal.

AsO_4H_3 + $Ba(OH)_2$ gelöst = AsO_4BaH (gallert.) + 27,8 cal.; kryst. + 28,4 cal.

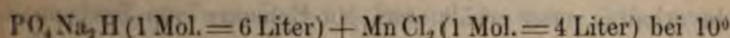
Distrontiumphosphat. Die Reaction zeigt drei wohl unterschiedene Phasen; die letzte ist fast immer unvollständig:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $SrCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 11,4°

Gallertiger Niederschlag (1 bis 2 Min.), Flüssigkeit sauer	— 1,86 cal.	Summa
Zustandsänderung (9 Min.), Flüssigkeit sauer	+ 5,95 „	— 1,8 cal.
Krystallisation in Folge der Reaction (40 Min.) . . .	— 5,92 „	
PO_4H_3 gelöst + $Sr(OH)_2$ gelöst = PO_4SrH + H_2O	+ 25,2 „	

[1] Compt. rend. 103, 1197.

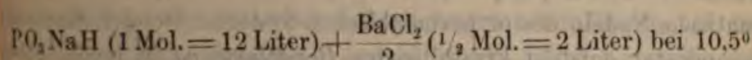
Die erste Phase der Reaction entspricht der Bildung einer Mischung von Di- und Tristrontiumphosphat, die zweite der Umwandlung des colloidalen in krystallisirtes Trimetallphosphat; und die letzte Reaction der Wirkung des Trimetallphosphats auf das Monometallphosphat. — *Dimanganphosphat.* Der anfangs erhaltene gallertartige Niederschlag wandelt sich nur sehr langsam und unvollständig um:



$$PO_4Na_2H\ (1\ \text{Mol.} = 6\ \text{Liter}) + MnCl_2\ (1\ \text{Mol.} = 4\ \text{Liter})\ \text{bei}\ 10^0$$

Gallertartiger Niederschlag (3 Min.) . . . . —3,41 cal.

Darauf folgt eine geringe Erhebung der Temperatur, die beginnende Krystallisation und Aenderung der Zusammensetzung andeutend. — *Monobaryumhypophosphat.* Mischt man eine Lösung von Mononatriumhypophosphat mit Chlorbaryum, so erhält man sofort einen gallertigen Niederschlag von Dibaryumhypophosphat und eine saure Lösung; nach einiger Zeit wird dieselbe neutral und gleichzeitig bildet sich krystallisirtes Monobaryumsalz:



$$PO_3NaH\ (1\ \text{Mol.} = 12\ \text{Liter}) + \frac{BaCl_2}{2}\ (1/2\ \text{Mol.} = 2\ \text{Liter})\ \text{bei}\ 10.5^0$$

Gallertiger Niederschlag (2 Min.)	0 cal.
Umwandlung des Niederschlags und Krystallisation . .	+ 2,38 „
PO_3H_2 gelöst + $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ gelöst = $PO_3\frac{Ba}{2}H + H_2O$ . .	+ 17,6 „

Diese Beispiele zeigen zur Genüge die Complicirtheit dieser Reactionen und die Schwierigkeit, zu einem gut definirten Product zu gelangen. Zur Bestimmung der *Verbindungswärme* der Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate etc. wendet Er daher nicht die directe Verbindung des Oxyds mit der Säure, sondern die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure und die entgegengesetzte Reaction der Säure auf das Metallchlorid an.

H. Grandeau[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Einwirkung des schmelzenden Kaliumsulfats auf *Metallphosphate* ausführlicher mitgetheilt. Es sind noch die Eigenschaften der erhaltenen Producte nachzutragen. *Calcium-Kaliumphosphat*,

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 193. — [2]) JB. f. 1885, 435.

$CaKPO_4$. Weifses Pulver, aus kleinen dendritischen Krystallen gebildet. *Magnesium-Kaliumphosphat*, $MgKPO_4$. Weifses Pulver, aus spitzigen durchsichtigen zu Gruppen vereinigten Krystallen bestehend. *Zink-Kaliumphosphat*, $ZnKPO_4$. Kleine, spitzige undeutliche Krystalle. *Cadmium-Kaliumphosphat*, $CdKPO_4$. Sehr kleine, spitzige, strahlig zu kugeligen Massen vereinigte Krystalle. *Baryum-Kaliumphosphat* liefs sich bei Silberschmelzhitze nicht erhalten, man erhält stets ein Gemenge von Baryumsulfat und Kaliumphosphat. Erhitzt man jedoch bis gegen 1500°, so bildet sich ein unlösliches Doppelphosphat, das jedoch immer noch mit einer beträchtlichen Menge Baryumsulfat vermischt ist. *Strontium-Kaliumphosphat*, $SrKPO_4$, erhält man auch nur bei sehr hoher Temperatur als ein undeutlich krystallinisches, weifses Pulver. Das *Aluminium-Kaliumphosphat*, das man auf diesem Wege bereitet, besitzt eine wechselnde Zusammensetzung. Bei sehr hoher Temperatur krystallisirt reine Thonerde (Korund). *Beryllium-Kaliumphosphat*, $BeKPO_4$, zeigt kleine glänzende prismatische Nadeln des orthorhombischen Systems. Bei der Maximaltemperatur entsteht krystallisirtes *Berylliumoxyd* in hexagonalen Blättchen. Ein *Eisenoxyd-Kaliumphosphat* konnte nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. *Nickel-Kaliumphosphat* erhält man auch nur mit Nickeloxydul gemengt. *Kobalt-Kaliumphosphat*, $CoKPO_4$, ist ein glänzend blaues Pulver, aus spitzigen Krystallen oder aus Blättchen bestehend. *Kupfer-Kaliumphosphat* bildet sich als ein, aus unregelmäfsigen Blättchen bestehendes blaugrünes Pulver, das mehr Phosphorsäure und weniger Kali enthält, als der Formel $CuKPO_4$ entspricht; *Mangan-Kaliumphosphat*, $MnKPO_4$, als hellrothes Pulver, aus kleinen spitzigen durchsichtigen Kryställchen bestehend. Das *Chromoxyd-Kaliumphosphat* ist sehr schwer zu erhalten. Das hellviolette, aus dendritischen Kryställchen bestehende Pulver scheint eine Mischung des Doppelsalzes $Cr_2K_3(PO_4)_3$ mit dem ursprünglichen Phosphat zu sein. *Uranyloxyd-Kaliumphosphat*, UO_2KPO_4, ist ein hellgelbes, wie Schwefelblumen aussehendes Pulver, aus äufserst kleinen, bald tafelförmigen, bald länglichen mehr oder weniger unregelmäfsigen Krystallen bestehend. Bei einer höheren Temperatur entsteht

Kaliumuranat und bei der Maximaltemperatur mehr oder weniger reines Uranoxyd. *Ceriumphosphat*, $Ce_2(PO_4)_2$, zeigt schön grünlichgelbe Nadeln, resp. schiefe Prismen mit rhombischer Grundfläche. Spec. Gew. 5,22 bei 14°. *Didymphosphat*, $Di_2(PO_4)_2$, bildet kleine rothe Nadeln, isomorph mit der Cerverbindung. *Lanthanphosphat*, $La_2(PO_4)_2$, besteht aus schillernden Nadeln vom gleichen Habitus wie die vorhergehenden.

A. Joly und A. Dufet[1]) haben ein *neues Mononatriumphosphat* und *-arseniat* dargestellt. Concentrirt man eine Lösung des Mononatriumphosphats bis zu einem specifischen Gewichte von 1,5 und läfst erkalten, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche doppelt so viel Wasser enthalten als das Salz von Mitscherlich. Ihre Zusammensetzung ist $NaH_2PO_4 . 2H_2O$. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, und die Löslichkeit wächst rasch mit der Temperatur. Die Ausscheidung der Krystalle erfolgt sofort, wenn die umgebende Temperatur unter +10° liegt. Bei +20° bleibt die Lösung leicht übersättigt. Gewöhnlich genügt jedoch eine Bewegung der Flüssigkeit, um die Ausscheidung der Krystalle zu veranlassen. Die Krystalle des Dihydrats halten sich unverändert an der Luft, während die des Monohydrats sich trüben, indem sie oberflächlich in das wasserärmere Salz übergehen. Dieses letztere bildet sich auch, wenn man die zerriebenen Krystalle des Monohydrats mit Wasser befeuchtet. Die Krystalle des neuen Hydrats schmelzen gegen 60°. Im geschlossenen Gefäfs zersetzen sie sich bei 100° in Wasser und das Monohydrat, welches sich in Krystallen auszuscheiden beginnt. — Das *Mononatriumarseniat*, $NaH_2AsO_4 . 2H_2O$, erhält man beim Concentriren der Lösung auf 1,7 spec. Gew.; diese bleibt viel leichter als die obige übersättigt. Beim Berühren mit einem Krystall des Salzes scheidet es sich in ganz gleichen Octaëdern wie das Phosphat; dieselben unterscheiden sich aber leicht dadurch, dafs sie an freier Luft verwittern. Die beiden Salze sind isomorph. Ihre Grundform ist ein rhombisches Prisma mit einem Winkel von 95° 6', dem Axenverhältnifs $a : b = 1 : 1,1579$

---

[1]) Compt. rend. 102, 1391.

beim Phosphat; 94° 55′ und $a : b = 1 : 1{,}1818$ beim Arseniat. Die Dichte des Phosphats ist 1,915, die des Arseniats 2,320.

A. Joly [1]) hat die *Phosphate* und *Arseniate* des *Silbers* näher untersucht. Das *Trisilberphosphat*, Ag_3PO_4, ist amorph; es löst sich leicht schon in der Kälte, noch besser in der Wärme in Phosphorsäure. Die Menge des aufgelösten Salzes hängt bei gleicher Temperatur von dem Gehalte an Säure ab, und steigt bei gleicher Concentration mit Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Phosphorsäure mit weniger als 38 Proc. P_2O_5 und bei 80° mit Silberphosphat gesättigt, scheidet beim Erkalten hellgelbe Krystalle des Trisilberphosphats ab. Die Mutterlauge giebt keine feste Ausscheidung mehr, nimmt aber aufs Neue amorphes Triphosphat auf und scheidet es beim Erkalten wieder krystallisirt ab. Enthält die Phosphorsäure mehr als 40 Proc. Anhydrid, so fallen beim Erkalten farblose Krystalle des *Disilberphosphats*, Ag_2HPO_4, aus, welche von einem hexagonalen Prisma sich ableiten, und gewöhnlich in der Form langer vereinigter, in eine rhomboëdrische Spitze endigender Prismen auftreten. In Berührung mit Wasser oder Alkohol färben sich diese Krystalle sofort gelb, indem sie sich in Trisilberphosphat und freie Phosphorsäure zersetzen. Aether verändert sie dagegen nicht, und man kann sie daher mittelst dieses Lösungsmittels von der überschüssigen Phosphorsäure befreien. Zwischen 110 und 150° verlieren die Krystalle ihr Constitutionswasser und gehen in Pyrophosphat über, das sich durch Wasser nicht mehr gelb färbt. Das *Trisilberarseniat*, Ag_3AsO_4, löst sich viel leichter in der freien Arsensäure als das Phosphat. Enthält dieselbe weniger als 70 Proc. As_2O_5, so setzen sich aus der bei 80° gesättigten Säure schwarze, undurchsichtige, sehr glänzende Krystalle des Trisilberarseniats, aus Dodecaëdern bestehend, ab. Löst man das gefällte Arseniat in einer Säure, $AsO_4H_3 . H_2O$, so erhält man weifse Krystalle des *Mono-Silberarseniats*. Dieselben werden leicht in mefsbarer Form erhalten. Nach den Messungen von Dufet sind es schiefrhombische Prismen. Eine Spur von Wasser genügt, um

[1]) Compt. rend. 103, 1071.

in Trisilberarseniat und freie Säure zu zersetzen. Wenig ter 100° verlieren sie ihr Wasser und gehen in amorphes weifses etaarseniat über, das sehr langsam das Wasser wieder aufmmt. Ehe sie jedoch alles Wasser abgeben, erleiden sie eine nderbare Veränderung; erhitzt man sie rasch, so nehmen sie ne lebhafte rothe Färbung an, was der Umwandlung des Salzes freie Arsensäure und *Disilberarseniat* zugeschrieben werden ufs, denn setzt man zu der Lösung, die beim Erkalten die eifsen Krystalle des Monosilberarseniats absetzen würde, noch ehr Silberarseniat und hält die Lösung einige Zeit unter 100°, scheiden sich orangerothe Kryställchen ab, welche unter dem likroskop aus hexagonalen Prismen mit rhomboëdrischer Spitze estehend sich erweisen. Diese Art der Bildung zeigt, dafs man s wahrscheinlich mit einer intermediären Verbindung zwischen dem Tri- und Monosilberarseniat zu thun hat. Leider assen sich die Kryställchen nicht so rein erhalten, um dies lurch die Analyse nachweisen zu können.

F. Isambert[1]) machte Angaben über das *Phosphorpentasulfid*. Setzt man eine Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so trübt sich dieselbe nach einiger Zeit; es scheidet sich ein gelblichweifses Pulver ab, welches sich nach einem Jahre in undeutliche Krystalle verwandelt, welche erst bei sehr hoher Temperatur destilliren und aus Phosphorpentasulfid bestehen. Bemerkenswerth ist dabei, dafs diese Bildung des Pentasulfids unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet, auch wenn ein Ueberschufs von Phosphor zugegen ist. Den Siedepunkt bestimmte Er zu 520°, die Dampfdichte zu 8,0 bei einer dem Erweichungspunkte des Glases nahekommenden Temperatur. — Das *Phosphortrisulfid*, P_2S_3, welches Er durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor und Schwefel darstellte, und welches Er durch langsames Erkalten des destillirten Productes in zarten Nadeln ähnlich den Schwefelkrystallen erhielt, siedet gegen 490°. Die Dampfdichte wurde

[1]) Compt. rend. 102, 1386.

variabel gefunden: 10,2 bei höherer, 12,0 bei niederer Temperatur, was dem Molekulargewichte P_4S_6 entspricht.

A. L. Stern[1]) hat die Einwirkung des *Broms auf Phosphortrichlorid*[2]) näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Wird Brom zu Phosphortrichlorid hinzugesetzt, so vereinigen sich zwei Atome Brom mit einem Molekül des Chlorids; wird mehr Brom hinzugefügt, so wird noch ein Atom Chlor durch Brom ersetzt und es bildet sich die Verbindung PCl_2Br_3. Setzt man noch mehr Brom hinzu, so vereinigt sich dasselbe zum Theil mit diesem Product und es entsteht der Körper PCl_2Br_5. Bei niederer Temperatur kann sogar noch mehr Brom damit in Verbindung treten. Die Anzahl der Halogenatome, welche mit einem Atom Phosphor sich verbinden können, hängt von der Temperatur ab. Bei 13 bis 15° kann sich ein Atom Phosphor bei Gegenwart von 15 Atomen Halogen nur mit 7 derselben verbinden, während unterhalb 10°, wenn nur 11 Halogenatome zugegen sind, 10 davon von dem Phosphor zu einer über 10° dissociirbaren Verbindung vereinigt werden. Alles Chlor des Trichlorids kann durch Brom, selbst wenn es monatelang in grofsem Ueberschufs damit in Berührung ist, nicht ersetzt werden. Fügt man jedoch eine kleine Menge Jod hinzu, so wird eine viel gröfsere Quantität des Chlors displacirt.

H. Moissan[3]) machte noch einige weitere Angaben über das *Phosphorpentafluorid*[4]). Beim Hindurchschlagen schwacher elektrischer Funken wird das Gas, wie schon Thorpe[5]) fand, nicht zersetzt. Durch Funken jedoch von 15 bis 20 cm Länge tritt Zersetzung ein. Die Glasröhre läuft an, das absperrende Quecksilber verliert seinen Glanz und das Volumen des Gases vermindert sich. Unter dem Einflusse der mächtigen Inductionsfunken zersetzt es sich in *Phosphortrifluorid* und Fluor und das letztere verbindet sich mit dem Silicium des Glases zu *Sili-*

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 815. — [2]) Vergl. Gladstone, JB. f. 1849, 243; Wichelhaus, JB. f. 1868, 148; Friedel u. Ladenburg, JB. f. 1867, 569; Michaelis, JB. f. 1872, 198, 200; Prinvault, JB. f. 1872, 199; Geuther, JB. f. 1876, 204. — [3]) Compt. rend. **103**, 1257. — [4]) JB. f. 1885, 442; f. 1884, 362. — [5]) JB. f. 1876, 207.

umfluorid. Wird das Phosphorpentafluorid mit überschüssigem hosphordampf zur Rothgluth erhitzt, so bildet sich kein Phosphortrifluorid, während bekanntlich das Phosphorpentachlorid uf diese Weise in Trichlorid verwandelt wird. Schwefeldämpfe nd Jod sind gleichfalls ohne Einwirkung. In Glasgefäfsen, bei egenwart einer Spur Feuchtigkeit aufbewahrt, greift es langam das Glas an, es verwandelt sich in Siliciumfluorid und *Phosphoroxyfluorid*, während die Alkalien des Glases einen Theil les Phosphors als Phosphate oder Fluorphosphate binden. Es ist leshalb sehr schwer, das Phosphorpentafluorid längere Zeit aufubewahren. Zur Analyse läfst man entweder eine in einem Platinmafse abgemessene Menge des Pentafluorids von Kalilauge ufnehmen, fällt die Lösung in einem Platintiegel mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat und ermittelt in dem Niederschlage die Phosphorsäure in bekannter Weise, oder man mifst das Phosphorpentafluorid in einer Glasröhre ab, läfst es von der Kalilauge absorbiren, dampft die Lösung, mit etwas reiner Kieselsäure versetzt, zur Trockne ab, erhitzt die Salzmasse mit concentrirter Schwefelsäure, bis die weifsen Dämpfe der letzteren auftreten, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat.

Derselbe[1]) hat die Einwirkung der *Phosphorfluoride auf erhitztes Platin* näher untersucht. Erhitzt man in einer Platinröhre befindlichen Platinschwamm in einem Strome von *Phosphortrifluorid*, so wird das letztere vollständig absorbirt, wenn der Gasstrom langsam hindurchgeführt wird. Unterhält man jedoch einen raschen Gasstrom, so entsteht ein an der Luft rauchendes Gasgemisch, welches eine kleine Menge Phosphorpentafluorid enthält, was andeutet, dafs eine kleine in Freiheit gesetzte Menge Fluor sich mit dem überschüssigen Trifluorid verbunden hat. Das erhaltene Gasgemisch zeigt einige besondere Reactionen. Es macht Jod aus Jodkalium frei und greift Quecksilber wie Glas an. Werden dieselben Versuche mit Phosphorpentafluorid wiederholt, so zeigen sich ganz analoge Resultate.

---

[1]) Compt. rend. 102, 763.

Er hält es daher für wahrscheinlich, dafs bei dieser Zersetzung der Phosphorfluoride durch Platin freies Fluor entstanden sei. Das Platin hält jedoch, wie man sich leicht überzeugen kann, nicht allein den Phosphor, sondern auch das Fluor zurück.

Nach A. Guntz [1]) wird das *Fluorblei* durch alle Chloride der Nichtmetalle, wie *Chlorkohlenstoff*, *Chlorschwefel*, *Chlorphosphor*, *Phosphororychlorid* etc., unter Bildung von Chlorblei und eines entsprechenden Fluorids zersetzt. Die Methode eignet sich namentlich zur Darstellung des *Phosphoroxyfluorids*.

Coloriano [2]) hat verschiedene *krystallisirte Arseniate* dargestellt. Durch Erhitzen von gefälltem *Nickelarseniat* mit Wasser auf 235 bis 260° wird ein Theil krystallisirt erhalten und kann von noch unverändertem amorphem Salz durch Schlämmen befreit werden. Jenes zeigt hellgrüne, hexagonale, häufig sternförmig gruppirte Prismen von der Zusammensetzung $AsO_4Ni(NiOH)$; sie sind sehr hart und werden schwierig von Säuren und Alkalien angegriffen. Dasselbe Arseniat entsteht auch beim Erhitzen von Nickelcarbonat mit Arsensäure. Erhitzt man die bei der Digestion von Nickelcarbonat mit Arsensäure entstehende Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf 225 bis 240°, so erhält man zwei Arten von Krystallen: leichtere, obenschwimmende, sehr feine hellgrüne Nadeln, $2As_2O_5 . 5NiO . 3H_2O$, und schwerere, dunkler gefärbte, apfelgrüne, hexagonale Blättchen, $As_2O_5 . 3NiO . 2H_2O$. Erhitzt man auf 240 bis 265°, so bildet sich eine andere Verbindung in linsenförmigen Krystallen. Erhitzt man die auf analoge Weise erhaltene Lösung des sauren *Kobaltarseniats* auf 235°, so erhält man hellrosenrothe Nadeln, $2As_2O_5 . 5CoO . 3H_2O$. Bringt man eine Lösung von überschüssigem Kobaltnitrat mit Trinatriumarseniat auf 180°, so entsteht das basische Salz, $AsO_4Co(CoOH)$, in rhombischen, blauen und violettrothen Dichroismus zeigenden Prismen. Das saure *Cadmiumarseniat*, $AsO_4CdH . H_2O = As_2O_5 . 2CdO . 3H_2O$, erhält man bei der Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Cadmium

---

[1]) Compt. rend. 103, 58. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 241, 709; Compt. rend. 103, 273.

200° und Kochen der hierbei resultirenden Lösung mit
er als eine in weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung.
ales *Aluminiumarseniat*, $(AsO_4)_2Al_2$, gewinnt man beim
zen von Aluminiumsulfat mit Trinatriumarseniat auf 200°
ken verlängerten Linsen, welche in der Richtung der grofsen
an den Enden zugespitzt sind. Normales *Mercuroarseniat*
erhalten beim Erhitzen von metallischem Quecksilber mit
säurelösung auf 230°. Es bildet rhombische Prismen, welche
bemerkenswerthen Dichroismus zeigen. Durch Einwirkung
Arsensäure auf metallisches *Zink* wird eine Lösung erhalten,
e beim Verdünnen mit Wasser und Aufkochen einen weifsen
rtartigen Niederschlag bildet, der durch die längere Ein-
ng des Wassers sich in eine gut krystallisirbare Verbindung
andelt. Ihre Zusammensetzung entspricht dem *Dizinkarseniat*,
$_5 . 2ZnO . 3H_2O$. Es krystallisirt in ortho- oder klinorhom-
en Prismen und ist identisch mit der von Debray [1]) durch
tion der mittelst Zinksulfat und Ammoniumarseniat erhal-
Fällung mit Wasser und der von Demel [2]) durch Behandeln
Zinkcarbonat mit Arsensäure dargestellten Verbindung. Die
Demel beobachtete Zersetzung mit Wasser unter Bildung
basischen Salzes, $3As_2O_5 . 5ZnO . 5H_2O$, konnte Er jedoch
beobachten. In der Kälte wirkt das Wasser nicht merk-
in. Bei längerem Kochen mit viel überschüssigem Wasser
lt Er das schon von Friedel [3]) dargestellte, in Prismen mit
setzten Pyramiden krystallisirende Salz von der Zusammen-
ng des natürlich vorkommenden *Adamins*, $As_2O_5 . 4ZnO . H_2O$.
ndelt man die bei der Digestion von Mangancarbonat mit
säurelösung resultirende Flüssigkeit mit kochendem Wasser
r Siedehitze, so scheidet sich zunächst ein gallertartiger
rschlag ab, der sich rasch in eine gut krystallisirte Ver-
ng $As_2O_5 . 2MnO . 3H_2O$ umwandelt, die bei längerem
en mit Wasser in prismatische Krystalle eines *basischen*
anarseniats, $2As_2O_5 . 5MnO . 5H_2O$, übergeht. Erhitzt man
Verbindung $As_2O_5 . 2MnO . 3H_2O$ mit Wasser im zuge-

[1]) JB. f. 1864, 131. — [2]) JB. f. 1879, 273, 274. — [3]) JB. f. 1866, 949.

schmolzenen Rohre auf 150°, so erhält man einen krystallisirten Körper $2As_2O_5.5MnO.2H_2O$, d. h. ein Salz, das 3 Mol. Wasser weniger enthält als das vorhergehende. Das *neutrale Mangan-arseniat*, $As_2O_5.3MnO.H_2O$, erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Mangansulfat mit Trinatriumarseniat auf 175°. Es bildet feine kastanienbraune Nadeln. — Das saure *Kupfer-arseniat*, $A_2O_5.2CuO.3H_2O$, das man beim Stehenlassen der durch Digeriren von Kupfercarbonat mit Arsensäurelösung erhaltenen Flüssigkeit in hellblauen glänzenden Blättchen abgeschieden erhält, wandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine basischere, dem Adamin entsprechende Verbindung $As_2O_5.4CuO.H_2O$ um, welche in olivfarbigen Octaëdern des Olivenits krystallisirt.

Durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Arsensäurelösung auf 180 bis 200° hat Derselbe [1]) ein *Kupferarseniat*, $As_2O_5.3CuO$, in dünnen Blättchen oder Prismen erhalten.

Ch. Blarez [2]) hat die *Neutralisationswärme* der *Arsensäure durch Kalk- und Strontianwasser* bestimmt. Dieselbe beträgt auf 1 Mol. Arsensäure

für das	1.	Aequivalent	Kalk	14,5,	Strontian	14,17
„ „	2.	„	„	12,5,	„	12,33
„ „	3.	„	„	2,52,	„	3,88
„ „	4.	„	„	0,28,	„	1,03
„ „	5.	„	„	0,25,	„	1,03

Wird der Niederschlag bis zur Neutralität der filtrirten Flüssigkeit gewaschen, so besitzt der Rückstand die Zusammensetzung eines Trimetallarseniats. Diese leichte *Dissociation* der basischen *Kalk-* und *Strontianarseniate* unterscheidet diese Verbindungen von den unter gleichen Verhältnissen mit der Phosphorsäure gebildeten.

L. W. McCay [3]) erhielt reines *Arsenpentasulfid*, als Er die Lösung eines Alkaliarseniats stark mit Salzsäure ansäuerte, mit Schwefelwasserstoffgas sättigte und die dicht verschlossene Flasche

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 707. — [2]) Compt. rend. 103, 639. — [3]) Chem. News 54, 287.

ne Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzte. Der citrongelbe iederschlag ist frei von Arsentrisulfid; er enthält nur etwas eigemengten Schwefel, welcher von der Zersetzung des Schwefelasserstoffs stammt. Kocht man die Lösung vor dem Einleiten les Schwefelwasserstoffs und wendet man zum Auffüllen der Flasche ausgekochtes Wasser an, so kann man auch diese Beinengung vermeiden. Dem Arsenpentasulfid wird durch Schwefelkohlenstoff kein Schwefel entzogen. Es löst sich vollkommen klar in Ammoniak ohne Abscheidung von Schwefel. Die ammoniakalische Lösung giebt, mit überschüssigem Silbernitrat geschüttelt, ein Filtrat, aus welchem Salpetersäure rothbraunes Silberarseniat fällt.

R. Schneider[1]) hat versucht, eine dem Wismuth- und Antimonjodsulfuret, BiJS und SbJS[2]), entsprechende *Arsenverbindung* durch Auflösen von Schwefelarsen in schmelzendem Jodarsen darzustellen, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Erhitzt man Dreifach-*Schwefelarsen* mit überschüssigem *Jodarsen*, so erfolgt zwar vollständige Lösung des Schwefelmetalls, aber die Lösung erstarrt zu einer vollkommen amorphen Masse. Auffallend ist, daſs schon eine relativ kleine Menge von Schwefelarsen das Jodarsen amorph erstarren macht. Diese Beobachtung erinnert an das Verhalten des Arsentrisulfids, auch dem Realgar, das für sich stets krystallinisch erstarrt, die Krystallisationstendenz zu nehmen[3]). Befriedigendere Resultate hatte Er früher[4]) mit Realgar erhalten. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Mol. *Realgar* und 2 At. Jod vorsichtig bei Luftabschluſs, so schmilzt die Masse, ohne daſs Joddampf auftritt, zu einer dunkelrubinrothen Flüssigkeit, die zu einer glasartigen amorphen Masse erstarrt. Da dieselbe bei ihrer Bildung kein Jod verliert, da sie ferner an Schwefelkohlenstoff kein Jod abgiebt, so muſs man annehmen, daſs sich das letztere mit den Elementen des Realgars verbunden hat und daſs man sie als *Arsenjodosulfuret*, AsJS, betrachten kann. Der amorphe Charakter, sowie die Thatsache, daſs man sie auch

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 34, 505. — [2]) R. Schneider, JB. f. 1860, 174 179. — [3]) Hausmann, JB. f. 1850, 317. — [4]) JB. f. 1881, 197.

durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsentrijodid erhalten kann, macht es wahrscheinlich, dafs hier eine *Verbindung* $As_2S_3 . AsJ_3$ vorliegt. Die Verbindung bildet eine vollkommen amorphe glasige Masse von muscheligem Bruch und dunkelrubinrother bis rothbrauner Farbe. Sie erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Bei 100° fängt sie an zu erweichen, darüber hinaus erhitzt, wird sie dünnflüssig und läfst sich bei noch höherer Temperatur destilliren, wobei eine partielle Zersetzung in Jodarsen und Schwefelarsen eintritt. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, an heifses Wasser giebt sie langsam Jodarsen ab. Von Salzsäure wird sie nur schwach und langsam angegriffen, etwas kräftiger von Salpetersäure und Königswasser, wobei Jod resp. Chlorjod auftritt. Von Kalilauge wie auch von Ammoniak wird sie leicht und vollständig gelöst unter Bildung von Jodkalium, Kaliumarsenit und -thioarsenit. Mit salpetersaurem Silberoxyd, schneller mit einer ammoniakalischen Lösung desselben, wird es in Jodsilber, Schwefelsilber und arsenigsaures Silber zerlegt. — Einen anderen Verlauf nimmt die Reaction, wenn man eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf *Realgar* wirken läfst. Um das letztere völlig zum Verschwinden zu bringen, gebraucht man auf 1 Mol. nahezu 6 At. Jod. Ueberläfst man die so erhaltene Lösung der Verdunstung, so erhält man zuerst Krystallisationen von Jodarsen, während zuletzt zahlreiche, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte Schwefelkrystalle abgeschieden werden. Die Einwirkung des Jods auf das Realgar vollzieht sich unter den oben angedeuteten Bedingungen nach der Gleichung $As_2S_2 + J_6 = 2 AsJ_3 + S_2$. Schliefslich bemerkt Er noch, dafs dieselbe Zersetzung auch stattfindet, wenn man Realgar und Jod im Verhältnifs von $As_2S_2 : 6 J$ zusammenschmilzt.

Fr. Rüdorff[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die von Emmet zuerst dargestellten, später von Harms[3]) und neuerdings von Schiff und Sestini[4]) untersuchten Verbindungen des *Arsen-*

---

[1]) Ber. 1886, 2668. — [2]) JB. f. 1885, 452. — [3]) JB. f. 1857, 354. — [4]) JB. f. 1885, 451.

mit *Jod-, Brom- und Chlorkalium* ausführlicher mitge- Im krystallisirten Zustande erhält man dieselben, wenn liumarsenit in Wasser löst, durch die Lösung bis zur Kohlensäure leitet, erhitzt und das Halogenkalium zu- ie Lösung läfst man in einer Krystallisirschale langsam wobei sich die Verbindungen in an der Gefäfswand fest len, glänzenden, spröden und harten Krystallen abscheiden. eren haben die Eigenschaft, Mutterlauge einzuschliefsen, dies auch bei den von Schiff und Sestini erhaltenen n Niederschlägen der Fall ist, so erklärt sich der ver- Wassergehalt der Verbindungen. Beseitigt man jedoch hlerquelle und bringt den noch anhaftenden Alkaligehalt nalyse in Abzug, so sind die Verbindungen wasserfrei. Die nsetzung der *Jodkaliumverbindung* ist $KJ.2As_2O_3$, die *kaliumverbindung* $KBr.2As_2O_3$. Die *Chlorkaliumverbin-* $l.2As_2O_3$ ist etwas schwieriger darzustellen, da mit der- leicht noch eine zweite Chlorverbindung, $KCl.As_2O_3$, ystallisirt. Wenn man aber vorher die Kaliumarsenit- n der Siedehitze mit arseniger Säure sättigt und dann hlensäure durch die Lösung leitet, ehe man die Chlor- sung hinzufügt, so erhält man ein reines Präparat. Die Verbindung erhält man leicht, wenn man durch eine von Kaliumarsenit so lange Kohlensäure leitet, bis der Theil des freien Alkali's gesättigt ist, und diese Lösung r Chlorkaliumlösung von Zimmertemperatur vermischt, ich ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag ab- , der sich beim mäfsigen Erwärmen in der Mutterlauge öst und bei langsamem Erkalten in perlglänzenden Blät- nskrystallisirt. Krystallisirt man diese Verbindungen aus ak um, so erhält man Krystalle, welche den ursprünglichen ähnlich sehen, in denen aber zum Theil das Kalium durch m ersetzt war. Sättigt man Ammoniakflüssigkeit mit r *Säure* und löst *Jodammonium* darin auf, so erhält man krusten von der Zusammensetzung $NH_4J.2As_2O_3$. Analog h auch die *Bromammoniumverbindung* $NH_4Br.2As_2O_3$ *Chlorammoniumverbindung* $NH_4Cl.2As_2O_3$ erhalten.

R. Anschütz und P. N. Evans[1]) haben beobachtet, daſs das *Antimonpentachlorid* unter vermindertem Druck ohne merkliche Zersetzung siedet. Der Siedepunkt des *Antimontrichlorids* liegt unter 23 mm Druck bei 113,5°, unter 14 mm bei 103°; der Siedepunkt des *Antimonpentachlorids* erheblich niedriger, unter 22 mm Druck bei 79°, unter 14 mm bei 68°.

A. Ditte[2]) hat die Einwirkung des Schwefelkaliums auf *Antimontrisulfid* näher untersucht. Behandelt man Antimonsulfür mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium, so löst sich viel davon auf und beim Eindampfen erhält man groſse, durchsichtige, schwach gelbliche octaëdrische Krystalle des Körpers $Sb_2S_3 . 2K_2S$. Kaltes Wasser zersetzt dieselben unter Wegnahme von Schwefelkalium und Bildung eines orange gefärbten Niederschlags. Nimmt man eine weniger concentrirte Lösung des Schwefelkaliums, so kann das obige Doppelsulfür sich nicht bilden; es entsteht aber eine an Schwefelalkali ärmere, in Wasser wenig lösliche Verbindung. Im Vacuum verdampft, setzt diese Lösung bald kleine, hellrothe, durchsichtige, prismatische Krystalle ab, von der Zusammensetzung $2Sb_2S_3 . K_2S . 3H_2O$. Dieses Doppelsulfür wird leicht durch das Licht verändert. Die Krystalle bräunen sich am Tageslicht und werden im Sonnenlicht oberflächlich schwarz. Schmilzt man in passenden Verhältnissen Schwefelantimon, Potasche und Schwefel zusammen, so erhält man eine Masse, die langsam erkaltet, beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser rothe durchsichtige Krystalle der Formel $Sb_2S_3 . K_2S$ zurückläſst, welche durch mehr Wasser zersetzt werden. Ohne eine Doppelverbindung zu geben, verändert das Schwefelkalium das Antimonsulfür auf bemerkenswerthe Weise. Bringt man zu rothem, in Wasser suspendirtem Antimonsulfür einige Tropfen Schwefelkaliumlösung, so verändert sich dessen Farbe nach und nach, es selbst verwandelt sich nach einigen Augenblicken in eine compacte, braunrothe, leberfarbige Gallerte, welche in überschüssigem Alkali mit gelber Farbe löslich ist. Setzt man nur

---

[1]) Ber. 1886, 1994; Chem. Soc. J. 49, 708. — [2]) Compt. rend. 102, 168, 212.

ine Spur von Schwefelkalium zu, so mufs man einige Minuten warten, ehe man die Umwandlung eintreten sieht, und es bedarf einiger Stunden, bis die Masse in eine kaum zusammenhängende Gallerte übergeht. Jede bei Ueberschufs von Schwefelantimon gebildete Lösung ist gelb gefärbt und wird durch Wasser zersetzt. Ein Ueberschufs des letzteren färbt sie mehr oder weniger tief roth; je nach der Concentration und nach einem gewissen Zeitraum, der von einigen Minuten bis 24 Stunden variiren kann, geht sie in eine durchsichtige, orange- bis carminroth gefärbte Gallerte über. Diese Umwandlung findet niemals statt, wenn das Schwefelkalium im Ueberschufs vorhanden war. Nimmt man in Wasser suspendirtes rothes Schwefelantimon und fügt einige Tropfen Schwefelkalium hinzu, so bildet sich ein weicher Teig, welcher roth wird. Setzt man nun mehr Schwefelkalium hinzu, um den gröfsten Theil des Schwefelantimons zu lösen, filtrirt und theilt die hellgelbe Flüssigkeit in vier Theile, so lassen sich folgende Beobachtungen machen: Der erste Theil in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, bleibt unverändert. Der zweite Theil, der Luft ausgesetzt, setzt bald einen orangerothen Niederschlag in feinen Nadeln des *Doppelsulfürs*, $2Sb_2S_3 . K_2S$, ab, der sich in dem Mafse bildet, als der Sauerstoff das Schwefelkalium oxydirt. Der dritte Theil, mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, wird himbeerroth und gesteht nach einigen Secunden. Der vierte Theil, mit einem Tropfen Schwefelkalium versetzt und dann mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, färbt sich nicht, auch nach Tagen nicht, wenn man ihn im geschlossenen Gefäfse aufbewahrt. An der Luft oxydirt der Sauerstoff allmählich das überschüssige Schwefelalkali. Die Färbung tritt an der Oberfläche ein und schreitet durch die ganze Masse fort und endlich wird die Flüssigkeit roth und gelatinirt. Verdampft man die mit Schwefelantimon gesättigte und dann mit einigen Tropfen Schwefelkalium versetzte Lösung im Vacuum, so erhält man die Krystalle $2Sb_2S_3 . K_2S . 3H_2O$, bald frei, bald in Haufen gruppirt. Wenn in Folge der Verdampfung die Mutterlauge immer reicher an Schwefelkalium wird, so entstehen schliefslich die Krystalle $Sb_2S_3 . 2K_2S$. Das Schwefelkalium kann,

wie man sieht, zur Bildung von *colloidalem Schwefelantimon*[1] Veranlassung geben. Bringt man wasserhaltiges Schwefelantimon zu einer concentrirten und mit Schwefel gesättigten Lösung von Schwefelkalium, so löst sich das erstere und es scheiden sich gelbe Flocken ab, welche aus Schwefel bestehen, während gleichzeitig die Lösung ihre rothe Farbe verliert. Das Antimonsulfür zersetzt das Kaliumsulfid, indem sich das Doppelsalz mit dem Monosulfid bildet. Dieselben Doppelverbindungen lassen sich auch mit wasserfreiem Schwefelantimon erhalten.

Derselbe[2]) machte noch weitere Angaben über das Verhalten des *Schwefelantimons*. Das rothe gefällte Schwefelantimon löst sich in der Kälte in genügend concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher die Flüssigkeit sättigt. Zwischen Chlorantimon und Schwefelwasserstoff einerseits, Schwefelantimon und Salzsäure andererseits finden daher umgekehrte und reciproke Wirkungen statt, die zur Entstehung von *Chlorosulfiden*, *Chlorhydraten* etc. führen. Es tritt ein besonderer Gleichgewichtszustand ein, der durch Erwärmen oder Verdünnen der Lösung aufgehoben wird. Operirt man in der Wärme, so findet dasselbe statt, jedoch werden die Hydrate des Chlorwasserstoffs leichter dissociirt, da der Schwefelwasserstoff sich in geringerer Menge löst. Die Salzsäure ist bestrebt, das Sulfür zu zersetzen, der Schwefelwasserstoff, es wieder zu bilden; es tritt ein Moment ein, wo die Bedingungen der Temperatur solche werden, dafs der Schwefelwasserstoff nicht mehr entstehen kann, und man sieht dann das wasserfreie krystallisirte Schwefelantimon auftreten. Auch wenn man das amorphe gefällte Schwefelantimon mit verdünnter Salzsäure kocht, beobachtet man zunächst nur einen langsamen Angriff des Sulfürs unter Schwefelwasserstoffentwickelung. In dem Mafse, als sich die Lösung concentrirt, wird der Angriff erleichtert, und bald sieht man auch durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das gelöste Antimonchlorür Krystalle von Schwefelantimon entstehen. Kocht man weiter, so concentrirt sich die Lösung immer mehr, die Gleichgewichtsbedingungen verändern

---

[1]) JB. f. 1883, 412. — [2]) Compt. rend. 102, 212.

sich jeden Augenblick, und da das amorphe Sulfür leichter angegriffen wird, als das krystallisirte, so giebt die umgekehrte Reaction immer mehr von letzterem, so daſs nach einiger Zeit der orangefarbige Niederschlag vollständig in das graue *krystallisirte Sulfür* verwandelt ist. Die Bildung dieser Krystalle tritt ein, wenn in der Lösung 54 g HCl im Liter enthalten sind. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man ein analoges Resultat. — Schwefelsäure wirkt erst in stärkerer Concentration auf das amorphe Schwefelantimon ein, es zeigt sich eine wenig reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff und die von Peligot beschriebenen Sulfate beginnen sich zu bilden. Sobald aber der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff auf diese einwirken kann, stellt sich das Gleichgewicht her, und es beginnt, wie bei der Chlorwasserstoffsäure, die Abscheidung krystallisirten Schwefelantimons. — Das *specifische Gewicht des Schwefelantimons* ist etwas verschieden, je nach der Bereitungsweise. Das des natürlich vorkommenden, nicht ganz reinen schwankt zwischen 4,6 und 4,7, das des durch Zusammenschmelzen erhaltenen ist 4,892, das des auf nassem Wege dargestellten ist 5,012. Berechnet man dasselbe aus der Dichte der Bestandtheile (Sb = 6,72; S = 2,0), so findet man 4,0. Die Verbindung von Antimon und Schwefel ist daher von einer beträchtlichen Contraction begleitet, was mit der stark exothermischen Natur dieses Sulfürs übereinstimmt. Nach Fuchs[1]) soll das geschmolzene Schwefelantimon, in Wasser gegossen, amorph erstarren und ein orangerothes Pulver geben. Nach Seinen Beobachtungen hat jedoch das in Wasser gegossene Schwefelantimon dasselbe Aussehen, wie das krystallisirte und liefert ein fast schwarzes Pulver. Nur das specifische Gewicht ist etwas geringer, 4,17 bis 4,593. Bezüglich des rothen Antimonsulfürs giebt Er an, daſs es Ihm nicht gelingen konnte, dasselbe wasserfrei zu erhalten. Im trockenen Vacuum hält es immer noch 2 Mol. Wasser zurück, die es bei 100° verliert, indem es aber zugleich in das krystallisirte Sulfür übergeht.

Ch. Soret[2]) hat das specifische Gewicht des *Natriumsulfantimoniats* (Schlippe'sches Salz), $Na_3SbS_4 . 9H_2O$, bestimmt.

---

[1]) Pogg. Ann. 31, 578. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 468.

Sehr reine Krystalle hatten 1,864. Handelswaare von Schuchardt, weniger durchsichtig, 1,830. Das Mittel aus einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen war 1,839; doch ist Er geneigt, der ersten Zahl eine gröfsere Genauigkeit beizulegen.

Cl. Winckler[1]) hat in dem *Argyrodit*, $3Ag_2S.GeS_2$, einem 1885 auf „Himmelsfürst Fundgrube" unweit Freiberg aufgefundenen Silbererz, ein neues, nicht metallisches Element, dem von Mendelejeff prognosticirten Ekasilicium des periodischen Gesetzes entsprechend, entdeckt und demselben den Namen *Germanium* beigelegt. Später machte Er[2]) ausführliche Angaben über das Vorkommen, Abscheidung und Eigenschaften desselben. Zur Abscheidung aus dem Argyrodit wird das möglichst fein zerriebene Material mit dem nämlichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirter Soda und Schwefelblumen innig gemengt und in einem hessischen Tiegel der Schmelzung bei mäfsiger Rothglühhitze unterworfen, wobei die Erhitzung anfänglich, damit kein Uebersteigen eintritt, sehr behutsam vorgenommen werden mufs. Ist alles eingetragen, so wird das Ganze noch eine Stunde im glühenden Flufs erhalten und der dünnflüssige Tiegelinhalt in einen vorgewärmten eisernen Mörser ausgegossen. Die Schmelze bestand nach dem Erkalten aus zwei Schichten, einem unteren, strahlig-krystallinischen, silber- und eisenreichen Stein und einer oberen Schicht von Natriumpolysulfid, das Germanium in wasserlöslicher Form enthaltend. Die Schmelze wurde in noch warmem Zustande gepulvert, mit Wasser ausgekocht, der Rückstand von Neuem mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen und wie oben behandelt, wodurch eine weitere Quantität Germanium in Lösung überging. Eine dritte Schmelzung giebt nur noch eine geringe Ausbeute an Germanium. Erhöht man von Anfang an den Soda-Schwefelzuschlag, so kann man mit einer Schmelzung auskommen, aber die flüssige Masse wirkt dann sehr angreifend auf den Tiegel ein. Die beim Auskochen der Schmelzen entstehende Schwefelnatriumlösung enthält neben Germanium nicht

[1]) Ber. 1886, 210. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 177; Monit. scientif. [3] **16**, 405; Chem. News **54**, 136.

nbeträchtliche Mengen *Arsen* und *Antimon*, welche man durch enaue Neutralisation der Schwefelnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung bringt. Man läfst den aus Schwefel und den Sulfiden des Arsens und Antimons bestehenden Niederschlag absitzen, fällt aus der abgegossenen, weifslich getrübten Flüssigkeit das Germaniumsulfid durch reichlichen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den vollkommen weifsen, sehr voluminösen Niederschlag ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem und mit $^1/_4$ seines Vol. gesättigter Salzsäure versetztem Wasser, schliefslich mit 90 proc., vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol aus, röstet das weifse, lockere *Germaniumsulfid* bei niedriger Temperatur, erwärmt mit concentrirter Salpetersäure, und glüht nach dem Abrauchen des Säureüberschusses stark, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Den Rest der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure entfernt man durch wiederholtes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen. Man kann die Ausfällung des Germaniumsulfids auch durch stark überschüssige Schwefelsäure und die Auswaschung mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure bewirken. In diesem Falle braucht man den abgespülten Niederschlag nur abzudampfen, und die reichlich vorhandene Schwefelsäure abzurauchen, wobei das Sulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Oxyd übergeht, welches man nur noch mit Ammoniak zu glühen braucht. Diese Methode ist daher einfacher und bequemer als die erstgenannte. Dagegen scheint Schwefelsäure das Germaniumsulfid nicht so vollständig auszufällen, wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene *Germaniumoxyd* kann im Wasserstoffstrome reducirt werden. Für die Reduction gröfserer Mengen knetet man es mit 10 bis 15 Proc. Stärke zusammen und glüht n einem geschlossenen Porcellantiegel, den man in einen gröfseren mit Kohle ausgefütterten hessischen Tiegel eingesetzt hat. Man erhält so das *Germanium* als dunkelgraues Pulver, das man im Hempel'schen Gasofen unter Beigabe von Borax als Schmelzzuschlag leicht zum Regulus zusammenschmelzen kann. Ohne diesen Zuschlag schmilzt es schwer zusammen, auch

erleidet man leicht Verlust durch Verflüchtigung. Sein Schmelzpunkt liegt etwas niedriger, als der des Silbers, sein Verdampfungspunkt scheint nur wenig über seinem Schmelzpunkte zu liegen. Das geschmolzene Germanium erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Manchmal bilden sich ausgebildete reguläre Octaëder mit 3 bis 4 mm Kantenlänge. Es ist ungemein spröde und läfst sich daher auch nicht als Regulus von den Tiegelwänden oder der Boraxdecke ablösen, sondern zerklüftet und spaltet sich allenthalben. Es besitzt schönen Metallglanz, grauweifse Farbe, weifser als diejenige des Zirkoniums. Das specifische Gewicht ist nach Mann bei 20,4° gleich 5,469. Erhitzt man ein Stück Germanium auf der Kohle vor dem Löthrohr, so schmilzt es unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs und Bildung eines weifsen Beschlags zu einer glänzenden Kugel, welche in treibende Bewegung geräth, und beim Auffallen auf eine Papierunterlage, ähnlich dem Antimon, in viele kleine rotirende Kügelchen zerspringt. Auf Platinblech erhitzt, legirt es sich mit demselben. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht, von Königswasser leicht gelöst; Salpetersäure verwandelt es unter Stickoxydentwickelung in ein weifses Oxyd, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure. Concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung, mit schmelzendem Kalihydrat, sowie mit Salpeter und chlorsauren Salzen findet eine lebhafte Verpuffung statt. Das *Atomgewicht*, durch Titrirung des Chlors im Germaniumtetrachlorid nach Volhard's Methode ermittelt, ergab im Mittel Ge = 72,32, welches sowohl mit dem von Mendelejeff für das Ekasilicium berechneten, als auch mit dem von Lecoq de Boisbaudran aus der Wellenlänge der glänzendsten im Blau und Violett gelegenen Linien seines Funkenspectrums abgeleiteten übereinstimmt. Die *specifische Wärme* ist nach L. F. Nilson und O. Pettersson 0,0737 (im Wasserdampf), 0,0772 (im Nitrobenzol-), 0,0768 (im Diphenylamin-), 0,0757 (im Schwefeldampf), woraus sich die Atomwärme zu 5,33 bis 5,58 berechnet. Die specifische Wärme des *Germaniumoxyds* (s. u.) ergab 0,1293; Molekularwärme = 13,48, was mit den übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Dioxyden übereinstimmt. Die *Dampfdichte*bestimmung des Germaniumtetrachlorids ergab im

enylamindampf 7,43, im Perrot'schen Ofen 7,44, während
aus $GeCl_4$ 7,40 berechnet. Die Dampfdichte des Jodids er-
im Schwefeldampf 20,43 anstatt 20,02, im Perrot'schen
in Folge eingetretener Dissociation einen zu niedrigen
th. Das Funken*spectrum* zeigt nach Kobb als besonders
ortretend und meſsbar eine Linie im Orange, eine im Gelb,
im Violett und 12 im Grün und Blau liegend. Von den
bindungen des Germaniums sind bis jetzt zwei Oxyde, zwei
ide, zwei Chloride und ein Jodid näher untersucht. In der
mme des Bunsen'schen Brenners zeigen sie weder eine
mmenfärbung noch sonst eine Spectralreaction. Gewisse
serzersetzende Metalle fällen aus ihren Lösungen das Ger-
nium als braunen leichten Schlamm. Das compacte Germanium
dirt sich weder an feuchter noch trockener Luft, das pulver-
nige, noch nicht geschmolzen gewesene, geräth dagegen schon
n Erhitzen an der Luft ins Glimmen, und glüht in einem
m von Sauerstoff lebhaft fort, sich in die höchste Oxydations-
e verwandelnd. — Das *Germaniumoxydul*, GeO, erhält man durch
setzen des Chlorürs mittelst Alkalien. Es bildet sich ein gelb-
er Niederschlag des *Hydroxyduls*, $Ge(OH)_2$, der sich schwierig
iren und auswaschen läſst, und beim Erhitzen im Kohlen-
estrom in grauschwarzes Germaniumoxydul übergeht. Das
maniumoxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefel-
e, leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung,
he Germaniumchlorür enthält, wird durch kaustische oder
lensaure Alkalien gelb, in der Wärme orangefarbig, durch
rocyankalium weiſs, durch Schwefelwasserstoff rothbraun ge-
. Sie wirkt sehr stark reducirend. *Germaniumoxyd*, GeO_2,
teht beim Verbrennen des Metalls oder Abrösten seines Sulfids,
ie beim Behandeln mit Salpetersäure. In reinem Zustande
ilt man es auch beim Zersetzen seines Chlorids mit Wasser,
ei sich an der Berührungsstelle dicke weiſse Krusten ab-
eiden. Die Ausbeute ist jedoch wegen der Löslichkeit des Oxyds
e mangelhafte; es ist ein weiſses dichtes Pulver, vom speci-
hen Gewicht 4,703 bei 18°, vollkommen feuerbeständig und ver-
gt helle Glühhitze, ohne Gewichtsabnahme zu erleiden. Schüttelt

man das Oxyd mit Wasser, so setzt es sich zuerst rasch ab, und man erhält eine klare Lösung. Setzt man aber das Schütteln fort, so erfolgt die Klärung immer langsamer, und es entsteht schliefslich eine weifse Milch. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so wird sie klar, bleibt auch beim Wiedererkalten klar, indem vielleicht beim Erhitzen eine löslichere Modification entsteht. Der Geschmack der Lösung ist wenig auffallend, haftet aber ziemlich lange an der Zunge; 1 Thl. Germaniumoxyd bedarf zur Lösung bei 20° 247,1 Thle., bei 100° 95,3 Thle. Wasser. Beim Verdunsten der letzteren bilden sich mikroskopisch kleine, anscheinend würfelförmige Krystalle, welche jedoch doppelbrechend sind. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Oxyd bei mäfsiger Glühhitze reducirt, vor dem Löthrohr läfst es sich auf der Kohle in der Reductionsflamme gleichfalls in Metall überführen. In der Boraxperle löst es sich klar und farblos auf, in der Phosphorsalzperle ebenso, nur etwas schwieriger. Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, färbt es sich nicht; mit Jodkalium und Schwefel erhitzt, entsteht kein gefärbter Beschlag. Die Löslichkeit in Säuren ist eine sehr geringe, doch sind Andeutungen, dafs es auch die Rolle einer Basis spielen kann, vorhanden. Sein eigentlicher Charakter ist der einer Säure; dafür spricht schon seine Löslichkeit in Alkalien. Ein Hydroxyd des Germaniums ist bis jetzt noch nicht erhalten worden. — *Germaniumsulfür*, GeS, wird erhalten, wenn man das Sulfid, mit überschüssigem Germanium gemengt, im Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt. Das Gemenge bedeckt sich dann mit flimmernden, grauschwarzen Krystallen, während das Glasrohr sich dicht an der erhitzten Stelle mit einem braunschwarzen Spiegel belegt, auf den der ganzen Rohrlänge nach die Ablagerung desselben rothbraunen Staubes folgt, dessen Bildung man auch beim Erhitzen des *Argyrodits* im Wasserstoffstrom beobachten kann. Besonders schön krystallisirt erhält man das Sulfür, wenn man Germaniumsulfid in einem langsamen regelmäfsigen Strom von Wasserstoff längere Zeit mäfsig glüht. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstehen derart prachtvolle dünne Tafeln, oder gefiederte Krystallgebilde, im auf-

fallenden Licht von fast metallischem Glanz und grauschwarzer Farbe, im durchfallenden Licht lebhaft roth oder gelbroth, vollkommen durchsichtig. Im Wasserstoffstrom stärker geglüht, verflüchtigt es sich zwar gröfstentheils, an der heifsesten Stelle bilden sich jedoch Octaëder von metallischem Germanium. In Kalilauge ist das Sulfür, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein an Antimonsulfür erinnernder, jedoch mehr rothbraun als orange gefärbter Niederschlag von amorphem Germaniumsulfür. Derselbe löst sich in concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorür und kann aus dieser Lösung wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Auch in Schwefelammonium ist das amorphe, nicht aber das krystallisirte Sulfür löslich. Das gefällte Germaniumsulfür hat nach vollständigem Auswaschen grofse Neigung, in den *colloidalen* Zustand überzugehen, wobei eine bräunlichrothe, schwach opalisirende Flüssigkeit entsteht. Ein Theil Germaniumsulfür braucht 402,9 Theile Wasser zur Lösung.

Germaniumsulfid, GeS_2, erhält man am besten durch Fällen der Oxydlösung mittelst Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart überschüssiger Säure oder Zerlegung seiner Sulfosalze mit einer Säure als weifsen voluminösen Niederschlag, der sich weder mit Wasser oder Salzlösungen, sondern nur mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure oder Schwefelsäure auswaschen läfst. Zur Verdrängung der Säuren dient mit Schwefelwasserstoff gesättigter Alkohol und schliefslich Aether. Weifses, mildes, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird, sich aber im feuchten Zustande beträchtlich in Wasser löst. Ein Theil Germaniumsulfid bedarf 221,9 Theile Wasser. Die Lösung fällt diejenige mancher Schwermetalle mit folgenden Farben: Blei: orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend; Quecksilber: braunschwarz; Silber: schwarz; Kupfer: braun, sich rasch schwärzend; Wismuth: rothbraun, rasch dunkelnd; Cadmium: weifs; Zinnchlorür: gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend; Zinnchlorid: gelb; Antimon: gelb; Arsen: gelb. Die Lösung des Germaniumsulfids unterliegt rasch der Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auch

das trockene, selbst geglühte Sulfid wird durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt und zeigt daher hepatischen Geruch. Noch energischer wirken Säuren auf das Sulfid ein. Beim Abdampfen mit Salzsäure erleidet man daher starken Verlust durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid. Beim Rösten an der Luft wird es nur unvollständig oxydirt, es scheint sich ein zur Sinterung neigendes Oxydsulfid zu bilden. Beim Erhitzen im Wasserstoff geht es in Sulfür, später in Metall über. In Kalilauge löst es sich leicht; auch Ammoniak nimmt es leicht und reichlich auf; diese Lösungen werden durch Chlor, Brom, Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. — *Germaniumchlorür*, $GeCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Germanium oder dessen Sulfür als eine trübe, farblose Flüssigkeit, welche sich nach längerem Stehen klärt und dann ein farbloses, dünnes Liquidum darstellt, welches an der Luft stark raucht, Glasflächen beschlägt und Korkverschlüsse intensiv roth färbt. Der Siedepunkt liegt auffallender Weise schon bei 72°, also niedriger als der des Chlorids, so dafs möglicherweise die dem Silicochloroform entsprechende Verbindung $GeCl_3H$ vorliegt. Versetzt man es mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, so scheidet sich unter Erhitzung ein weifser, dichter Niederschlag eines *Oxychlorids* ab. Setzt man mehr Wasser zu, so wird der Niederschlag gelb, und beim Kochen wird orange oder rothbraun gefärbtes Oxydul gebildet. Die Lösung des Chlorürs wirkt kräftig bleichend und zeigt reducirende Eigenschaften. — *Germaniumchlorid*, $GeCl_4$, entsteht durch directe Vereinigung des Metalls mit Chlor unter Feuererscheinung. Sehr rein erhält man es, wenn man Germanium mit dem achtfachen seines Gewichtes gut getrockneten Quecksilberchlorid mischt und das Gemenge der gelinden Erhitzung unterwirft. Farblose, dünne Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,887 bei 18°, erstarrt noch nicht bei — 20°, siedet bei 86°, dampft an der Luft, jedoch weniger stark als das Chlorür. In mangelhaft verschlossenen Gefäfsen setzen sich in der Nähe der Oberfläche wasserklare Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Hydrat sind. Beim Eingiefsen in Wasser sinkt es zu Boden und unter starker Erwärmung tritt die Umwandlung in Oxyd ein. Sein Dampf mi

Wasserstoff gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, wird sehr unvollkommen zu Metall reducirt. — *Germaniumjodid*, GeJ_4, erhält man durch Umsetzung des Chlorids mit Jodkalium, besser durch directe Vereinigung der Elemente und wiederholtes Umsublimiren im Kohlensäurestrom. Es ist orangefarben, gelb, pulverförmig, zuweilen gelb krystallinisch, schmilzt bei 144° und scheint zwischen 350 und 400° zu sieden. Es verdampft bei 440° noch unzersetzt, bei 660° ist die Dissociation schon eine beträchtliche. Sein Dampf bildet beim Austritt an die Luft einen gelben Qualm. Er ist entzündlich und vermag, mit Luft gemengt, schwach zu verpuffen. Das Jodid ist sehr hygroskopisch und zerfliefst an der Luft zu einer durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit, die allmählich unter Verflüchtigung von Jod und Wasser zu weifsem Oxyd eintrocknet. Durch Wasser wird es nur langsam zersetzt. — *Zur Erkennung und Bestimmung des Germaniums* bedient man sich am besten des weifsen Sulfids.

H. Dixon[1]) hatte früher[2]) nachgewiesen, dafs ein sorgfältig getrocknetes Gemisch von *Kohlenoxyd und Sauerstoff* beim Hindurchschlagen elektrischer Funken nicht zur Explosion gebracht werden kann; dafs dagegen die geringste Spur von Wasser oder einer anderen flüchtigen Wasserstoffverbindung sofort das Gemisch entzündbar macht. Er hat nun solche nicht entzündbare trockene Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit verschiedenen Gasen und Dämpfen zusammengebracht, und in jedem Falle eine Entzündung constatirt, wenn das beigemengte Gas Wasserstoff enthielt (wie bei Seinen Versuchen mit H_2O, H_2S, C_2H_4, CO_2H_2, NH_3, C_5H_{12}, HCl), dagegen trat bei wasserstofffreien Dämpfen (SO_2, CS_2, CO_2, N_2O, C_2N_2, CCl_4) niemals Explosion ein. Während somit die Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs oder des Schwefels die Explosion herbeiführte, war die Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff ohne Einwirkung. Während Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff jeder für sich die Explosion verursachte, war die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs ohne Wirkung. Er schliefst daraus, dafs der Wasserdampf

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 94. — [2]) JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89.

oder solche Körper, welche Wasserdampf bilden können, eine specielle sauerstoffübertragende Wirkung ausüben, und dafs sich diese Wirkung durch die beiden Gleichungen $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$ wiedergeben läfst. Diese Ansicht steht im Widerspruch mit der von Traube[1]) ausgesprochenen Hypothese, welche die Zerlegung des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd verwirft, und die katalytische Wirkung des Wassers durch die vorübergehende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu erklären versucht. Zur Unterstützung Seiner Anschauung hat Er eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die schon von Grove gemachte, aber unbeachtet gebliebene Entdeckung einer *Einwirkung des Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd* ergaben. In ein Eudiometer wurden zwei Platinspiralen eingeschmolzen. Bei dem ersten Versuche wurden die Spiralen durch einen galvanischen Strom nur so weit erwärmt, dafs sie im Dunkeln gerade noch unsichtbar waren. Das Volumen von Kohlenoxyd und Wasserdampf blieb ungeändert. Erhitzte Er dagegen die Spiralen bis zur dunkeln Rothgluth, so nahm das Volumen allmählich zu und erreichte schliefslich einen Gleichgewichtszustand. Auf Zusatz von etwas Kalilösung ging das Volumen wieder auf das ursprüngliche zurück. Diese Versuche zeigen, dass der Wasserdampf bei dunkler Rothgluth das Kohlenoxyd zu oxydiren beginnt. Wird in denselben Apparat ein trockenes Gemenge von *Wasserstoff und Kohlendioxyd* der Einwirkung des rothglühenden Platins unterworfen, so reducirt der Wasserstoff die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, das Volumen vermindert sich und es findet schliefslich auch ein Gleichgewichtszustand statt, welcher mit dem des vorhergehenden Versuchs zusammenfällt. Diese begrenzte Reduction der Kohlensäure durch Wasserstoff bestätigt das Bestehen der umgekehrten Reaction der Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf. Wird während des Versuchs mit Kohlenoxyd und Wasserdampf die gebildete Kohlensäure durch Kalihydrat fortwährend weggenommen, so gelingt die vollständige Oxydation des Kohlenoxyds und Bildung eines gleichen Volumens Wasserstoff

---

[1]) JB. f. 1885, 367 und dieser Bericht S. 325 u. f.

Wird andererseits durch Phosphorsäureanhydrid die bei der Reduction von Kohlensäure durch Wasserstoff auftretende Feuchtigkeit immer wieder entfernt, so läfst sich schliefslich die gesammte Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren. Wird das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf der Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt, so findet auch eine etwa 4 Proc. betragende Vergröfserung des Vol. statt, auf Zusatz von Kalihydrat tritt aber in Folge der Bildung von Ameisensäure eine Verminderung unter das ursprüngliche Volumen ein. Bei einem anderen Versuche, wobei kräftigere Funken zur Anwendung kamen, trat diese Bildung von Ameisensäure nicht mehr ein; eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff erfährt hierdurch rasch eine Contraction, und nach drei Stunden sind nur noch 6,4 Proc. der Kohlensäure unverändert übrig geblieben. Eine Spur von Formiat ist in der Lösung nachzuweisen. — Weitere Versuche erstreckten sich auf die *unvollständige Verbrennung des Kohlenoxyds* bei Gegenwart von Wasserdampf. Eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, ungefähr im Verhältnifs 3 : 1, wurde zur Hälfte mit Wasserdampf von 52°, zur anderen Hälfte mit Dampf von 68° gesättigt und zur Explosion gebracht. Hierbei zeigte sich deutlich, dafs mit der Menge des Dampfes auch die Menge des oxydirten Kohlenoxydes wächst. Beim letzteren Versuche betrug die Menge der entstandenen Kohlensäure 10 Proc. mehr, als beim ersteren Versuche, was nur der gröfseren Menge Wasserdampf zugeschrieben werden konnte. Bezüglich der Traube'schen Hypothese (l. c.) hat Er allerdings auch constatiren können, dafs bei der Verbrennung des Kohlenoxyds kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd sich bilden, aber diese Thatsache hält Er dafür nicht beweisend, dafs das Kohlenoxyd durch das Wasserstoffhyperoxyd oxydirt worden sei. Man könnte z. B. auch die Thatsachen, dafs Ameisensäure entsteht, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlenoxyd durch den Inductionsfunken erhitzt werde, dafs Ameisensäure durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasserdampf oxydirt werde, und dafs endlich trockenes Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Ameisensäure explodire, dahin interpretiren, dafs die Oxydation des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Wasserdampf durch die

abwechselnde Bildung und Zersetzung der Ameisensäure entsprechend den Gleichungen, $CO + H_2O = HCOOH$ und $2HCOOH + O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$, vor sich gehe. Diese Interpretation ist jedoch nicht zulässig, da Er nachgewiesen hat, dafs bei starken elektrischen Funken oder rothglühendem Platindraht Ameisensäure nicht gebildet wird. — In dem zweiten Theil Seiner Abhandlung beleuchtete Er die von Traube (l. c.) aufgestellte Theorie der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Es ist allerdings richtig, dafs *Wasserstoffhyperoxyd* in beträchtlicher Menge gebildet wird, wenn eine Wasserstoffflamme auf eine Fläche kalten Wassers geleitet wird; aber auch die Flamme von reinem *Cyangas* erzeugt unter denselben Verhältnissen Wasserstoffhyperoxyd. Auch verbrennt Cyangas, welches sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, in Luft oder Sauerstoff, ohne die Anwesenheit von Wasserdampf. Das Auftreten des Wasserstoffhyperoxyds scheint daher der Wirkung der Wärme zugeschrieben werden zu müssen. Werden 10 ccm *Wasser* in einem Porcellantiegel durch heifsen Sand, ohne Anwendung einer Flamme, auf $\frac{1}{5}$ eingedampft, so giebt der Rückstand eine deutliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd. Ein durch lange Berührung mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt beim Ueberspringen des Funkens zwischen Platin-, Silber- und Aluminiumdrähten, welche zuvor von allen occludirten Gasen durch Ausglühen in Sauerstoff oder Wasserstoff bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid befreit worden waren. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs *Wasserstoff* und *Sauerstoff* sich direct zu Wasserdampf verbinden können. Dafür sprechen auch die von Ihm [1]) bestätigten Versuche von Berthelot und Vieille [2]), aus denen hervorgeht, dafs die Gröfse der Explosionswelle im Wasserstoff- und Sauerstoffgemisch mit der mittleren Geschwindigkeit der Dampfmoleküle correspondirt, und nicht mit derjenigen der Wasserstoffhyperoxydmoleküle oder einer dazwischen liegenden Geschwindigkeit. Damit hat die von Ihm aufgestellte Hypothese von der abwechselnden Reduction und

---

[1]) JB. f. 1884, 89. — [2]) JB. f. 1885, 177; f. 1884, 90; f. 1883, 150.

...säre, durch welche Er die Wirkung des Wasserdampfes ... Kohlenoxyd und Sauerstoff erklärte, eine thatsächliche Grund... erhalten. Es wurde nachgewiesen, dafs sowohl Kohlenoxyd ... Wasserdampf unter Freiwerden von Wasserstoff oxydirt ..., als auch dafs Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, um ...dampf wieder zu bilden. Diese beiden Reactionen geben ...ach die beste Erklärung der bei der unvollständigen Ver...ung von *Wasserstoff-* und *Kohlenoxyd-Mischungen* beob...ten Erscheinungen. Aus Horstmann's[1]) und Seinen eigenen ...chen über die Verbrennung solcher Gemische mit unzu...nden Sauerstoffmengen ergab sich, dafs bei einer Tempe..., bei welcher keine Condensation des Wasserdampfes statt... kann, und bei einem Druck, der gröfser ist, als der kritische ..., das Product des Kohlenoxyds und der übrigbleibenden ...dampfmoleküle in einem constanten Verhältnifs zu dem ...ct der Kohlensäure und des übrigbleibenden Wasserstoffs ... so lange der Sauerstoff weniger als die Hälfte des Wasser... beträgt, d. h. in dem Verhältnifs $\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H} = 4$. Beträgt ...auerstoff mehr als die Hälfte des Wasserstoffs, so wird das ...ltniss der beiden Producte, des sogenannten Affinitätscoeffi...en, kleiner. Er weist nun darauf hin, dafs die Aenderung des ...cienten, wenn der Sauerstoff gerade die Hälfte des Wasserstoffs ..., eine natürliche Folge der Hypothese sei, dafs das Kohlen... durch die abwechselnde Reduction und Wiederbildung des ...dampfes oxydirt werde; dafs dieselbe aber durch Traube's ...t, nach welcher die abwechselnde Bildung und Reduction ...Wasserstoffhyperoxyds die Oxydation veranlasse, keine Er...ng finde.

...ch H. E. Armstrong[2]) ist die Wechselwirkung zwischen ...oxyd, *Wasser und Sauerstoff* (s. o.) dem Vorgang in einer ...e'schen Gasbatterie zu vergleichen, d. h. der Wasserstoff ... nicht in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes frei. In ... solchen Gasbatterie befindet sich verdünnte Schwefelsäure

[1]) JB. f. 1877, 22; f. 1879, 26. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 112.

in Contact mit Wasserstoff einerseits, Sauerstoff anderersei Nimmt man an, dafs, ehe der Strom geschlossen wird, das Syste dem Schema $\begin{array}{c|c|c} O & H_2SO_4 & H_2 \\ O & H_2SO_4 & H_2 \end{array}$, nachher dem Schema $\begin{array}{c|c} OH_2 & SO_4H_2 \\ OH_2 & SO_4H_2 \end{array}$ en spricht, so kann man den Zustand vor und nach der Explosio eines Gemisches von Kohlenoxyd, Wasser- und Sauerstoff durch di entsprechenden Schemata $\begin{array}{c|c|c} O & H_2O & CO \\ O & H_2O & CO \end{array}$ und $\begin{array}{c|c} OH_2 & OCO \\ OH_2 & OCO \end{array}$ wiede geben. Dixon [1]) und Er legen dem Wasser eine Zwischenrolle be aber während Dixon annimmt, dafs der Sauerstoff des Wasse sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, und Wasserstoff frei wir betrachtet Er die Oxydation des Kohlenoxyds durch den Saue stoff des Wassers als abhängig von der gleichzeitigen Oxydatio des Wasserstoffs des Wassers durch den freien Sauerstoff, so da der Wasserstoff in keinem Moment wirklich frei wird.

L. Meyer [2]) hat gleichfalls die Angabe von Dixon [3]), da *trockenes Kohlenoxyd mit Sauerstoff* nicht verbrenne, wiederho geprüft. Wenn Er die Gase durch längere Berührung m Phosphorsäureanhydrid vollständig trocknete, war dieses Gemis durch die gewöhnlich benutzten Inductionsapparate nicht z entzünden. Als jedoch durch die primäre Rolle eines Stöhrer schen Inductionsapparats der Strom von vier grofsen Chrom säureelementen geleitet wurde, entzündete der Inductionsfunk das Gemisch bei einem Drucke von 443 mm. Bei einem zweite Versuche war die erste unter einem Drucke von 275 mm bewirkte Explosion unvollständig; anhaltendes Durchschlage brachte jedoch, nachdem der Druck auf 427 mm verstärkt wa eine allmähliche, aber vollständige Verbrennung des rückstän digen Gases zu Stande. Diese Ergebnisse stehen im Einklan mit den neuerdings von Dixon gemachten Beobachtunge dafs durch Berührung mit einem glühenden Platindraht voll ständige Verbrennung erzielt wird. Es hängt dies dam zusammen, dafs neben der Oxydation auch der umgekehrt

---

[1]) JB. f. 1884, 89 und die vorhergehende Mittheilung — [2]) Ber. 18 1099. — [3]) JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89 und dieser Bericht S. 381.

Procefs, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Sauerstoff, stattfindet. Welcher von beiden Processen überwiegt, hängt von der Natur des Funkens ab; je schwächer derselbe ist, desto mehr gewinnt die Reduction die Oberhand. Dadurch ist der etwas räthselhafte Vorgang völlig aufgeklärt. Das Kohlenoxyd ist im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, aber nur bei sehr *hoher Temperatur*. Die durch einen kräftigen Funken bewirkte Entzündung kann sich aber nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemperatur bringt. Je verdünnter das Gasgemisch, desto gröfser ist relativ der Verlust an Wärme, daher die Nothwendigkeit eines sehr starken Funkens und einer nicht zu geringen Dichte des Gases, als Bedingung einer Explosion. Da sowohl die Entzündung des Wasserstoff-Knallgases, wie die Reduction des Wasserdampfes bei sehr viel niederen Temperaturen erfolgen, als die Entzündung des Kohlenoxyd-Knallgases, so verbrennt feuchtes oder mit Wasserstoff gemengtes Kohlenoxyd leichter als reines. Eine dem Wasserdampf gerade entgegengesetzte Wirkung übt das *Chlor* aus, indem es die Verbrennung des *Kohlenoxyds* verhindert. Eine für die *Thermochemie* wichtige Folgerung scheint aus der von Dixon gemachten Entdeckung hervorzugehen, nämlich die, dafs zur *Dissociation* der Sauerstoffmolekel O_2 eine viel stärkere Erhitzung erforderlich ist, als zur Dissociation der Molekel des Wassers, H_2O, denn der Umsatz $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ erfolgt bei niedrigerer Temperatur, als der analoge $CO + OO + CO = CO_2 + CO_2$. Für die Anhänger des Grundsatzes der maximalen Arbeit[1]) liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor, denn der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die gröfste Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist eben ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen sich nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmeentwickelung abspiegelt.

B. Blount[2]) hat durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit Borsäure *Calciumborat*, CaB_4O_7, in der Form einer harten

---

[1]) Berthelot, JB. f. 1875, 93. — [2]) Chem. News 54, 208.

glasigen Masse erhalten, welche an der Luft beständig ist, aber beim Digeriren mit Wasser zersetzt wird.

J. B. Mackintosh[1]) hat Versuche über die Einwirkung der *Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate* angestellt, und gefunden, dafs dieselbe z. B. auf Quarz viel langsamer einwirkt als auf Opal.

Metalle.

J. B. Cohen[2]) hat nachgewiesen, dafs reines metallisches *Natrium* von ganz trockenem Salzsäuregas sehr wenig angegriffen wird. Erst nach Wochen verliert es seinen Glanz und nimmt eine dunkelgraue bis violettgraue Farbe an, oder es wird an der Oberfläche schwarz wie Thierkohle, indem sich möglicherweise ein Subchlorid des Natriums bildet. *Aluminium* wird von absolut trockener Salzsäure gar nicht angegriffen, während bekanntlich feuchtes Salzsäuregas rasch auf dasselbe wirkt, und flüssige Salzsäure es leicht auflöst.

Nach H. C. Bolton[3]) erhält man die *Hyperoxyde des Kaliums und Natriums* leicht auf folgende, auch in der *Vorlesung* ausführbare Art. Man schmilzt in einer Proberöhre Salpeter, bis sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt, und läfst in das geschmolzene Nitrat kleine Kügelchen von Kalium hineinfallen. Das Metall verbrennt mit glänzendem Licht und bildet ein gelbes Hyperoxyd, welches allmählich in der geschmolzenen Masse untersinkt, und sich darin löst, dem Ganzen eine tiefrothe Farbe verleihend. Läfst man die Masse abkühlen und fest werden, so verschwindet die Färbung, erscheint jedoch beim Erwärmen aufs Neue. Bei Anwendung von Natriumnitrat und Natrium werden ähnliche Erscheinungen beobachtet, nur besitzt die Lösung des Hyperoxyds im Nitrat eine mehr gelblichrothe Farbe. Die Wir-

---

[1]) Chem. News **54**, 102. — [2]) Chem. News **54**, 305, Ausz. — [3]) Chem. News **53**, 289; Monit. scientif. [3] **16**, 1332.

kung des Natriums auf geschmolzenen Salpeter verursacht eine sehr intensive rotbraune Lösung. In allen Fällen verliert die Masse beim Erkalten ihre Farbe. Diese Reactionen stimmen mit den Angaben von Harcourt[1]) überein, nach welchen die Hyperoxyde der Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande eine dunkle schwarze Farbe besitzen. Die farblose Masse giebt mit Wasser eine stark alkalische Lösung, welche mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag erzeugt, der augenscheinlich aus einem Gemenge des blauen Hydroxyds und des gelben Hyperoxyds des Kupfers besteht. Analoge Versuche mit Kaliumchlorat zeigten, dafs hierbei sehr gefährliche Explosionen stattfinden können.

Chr. Göttig[2]) hat die Bildung *wasserhaltiger Natriumsulfide* mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Natronhydratlösungen näher untersucht und folgende Resultate erhalten. Durch Behandeln einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol mit Schwefelwasserstoff entsteht bei einem gewissen Grade der Sättigung mit diesem Gase zunächst die Verbindung $Na_2S.6H_2O$, darauf, wenn die Lösung wasserärmer geworden ist, $2Na_2S.11H_2O$ und unter Umständen $Na_2S.5H_2O$, welche bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schnell wieder verschwinden. Diese Substanzen verlieren bei Berührung mit annähernd wasserfreiem Alkohol allmählich einen Theil des Krystallwassers, verwandeln sich dagegen in Alkohol von gröfserem Wassergehalt unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $Na_2S.9H_2O$. Aus hochprocentigem Alkohol umkrystallisirt, entsteht das Sulfuret $Na_2S.5H_2O$, aus wässerigem Alkohol dagegen das wasserreichere $Na_2S.9H_2O$. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Natronhydrat in wasserreichem Alkohol bildet sich zuerst unter dem Einflusse der Zersetzungswärme das Hydrat $Na_2S.6H_2O$, später die Verbindung $Na_2S.9H_2O$.

Th. Rosenbladt[3]) hat *salpetrigsaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd* dargestellt.

---

[1]) JB. f. 1861, 169. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 34, 229. — [3]) Ber. 1886, 2531.

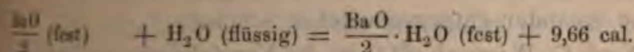
Dieselben erhält man, wenn man salpetersaures Kobalt mit essigsaurem Natron versetzt, kocht, filtrirt, nach dem Abkühlen mit 20 Proc. Essigsäure versetzt und dann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natron zuträufelt, bis die Lösung eine Orangefarbe angenommen hat. Versetzt man jetzt die eine Hälfte mit einem Cäsiumsalz, die andere mit einem Rubidiumsalz, so erhält man citronengelbe, krystallinische Niederschläge, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Das *Cäsiumdoppelsalz*, $Co(NO_2)_3 . 3 CsNO_2 . H_2O$, löst sich in 20100 Thln. Wasser, das *Rubidiumdoppelsalz*, $Co(NO_2)_3 . 3 RbNO_2 . H_2O$, in 19800 Thln. Wasser. Auch *Thalliumnitrit* bildet mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd ein Doppelsalz von zinnoberrother Farbe. Dasselbe ist krystallinisch und löst sich in 23810 Thln. Wasser von 17°.

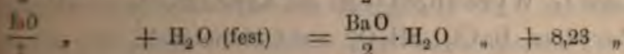
H. v. Foullon [1]) machte über die Krystallform des Barythydrats und Zwillinge des Strontianhydrats Mittheilung. *Barythydrat.* Monosymmetrisch: $a:b:c = 0{,}9990:1:1{,}2779$; $\beta = 98^{\circ}56'$. Beobachtete Formen: 100, 010, 001, 012, 011, 021, 102, 101, 201, 104, 110, 111, 112, 113, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$, $\bar{1}13$. *Strontianhydrat.* Tetragonal: $a:c = 1:0{,}6407$. Beobachtete Formen: 001, 111, selten 010.

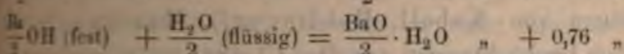
De Forcrand [2]) machte einige Angaben über das *Dihydrat des Baryts*, $BaO . 2 H_2O$. Er hatte (dieser JB., organische Chemie) durch Auflösen von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol zwei krystallisirbare Verbindungen, die eine $4 CH_3OH . 3 BaO$, durch Verdampfen in der Wärme (bei 135° im Wasserstoffstrome), die andere, $2 CH_3OH . BaO . 2 H_2O$, durch Verdampfen in der Kälte erhalten. Die letztere Verbindung geht jedoch nicht, wie anzunehmen war, beim Erhitzen auf 135° im Wasserstoffstrome in die erstere über, sondern es entweicht Methylalkohol, und es bleibt Barythydrat zurück, dem nur wenige Procente Methylalkohol anhängen. Läßt man, statt sie zu erhitzen, dieselbe einige Stunden im Vacuum in der Kälte stehen, so bleibt das *Dihydrat des Baryts*, $BaO . 2 H_2O$, zurück. Die Existenz eines solchen Hydrats ist zuletzt noch von

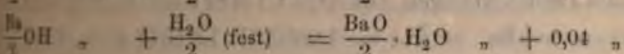
[1]) Zeitschr. Kryst. **12**, 531. — [2]) Compt. rend. **103**, 59.

…ncer[1]) angegeben worden. Da seine Bildungswärme sehr ge…ng ist, so ist es begreiflich, warum man es nicht direct darstellen …an. Seine *Lösungswärme* beträgt + 4,34 cal. bei 12°, woraus …an ableitet:


$\frac{BaO}{2}$ (fest) $+ H_2O$ (flüssig) $= \frac{BaO}{2} \cdot H_2O$ (fest) $+ 9,66$ cal.


$\frac{BaO}{2}$ „ $+ H_2O$ (fest) $= \frac{BaO}{2} \cdot H_2O$ „ $+ 8,23$ „


$\frac{Ba}{2}OH$ (fest) $+ \frac{H_2O}{2}$ (flüssig) $= \frac{BaO}{2} \cdot H_2O$ „ $+ 0,76$ „


$\frac{Ba}{2}OH$ „ $+ \frac{H_2O}{2}$ (fest) $= \frac{BaO}{2} \cdot H_2O$ „ $+ 0,04$ „

Das Dihydrat löst sich in überschüssigem *Methylalkohol* bei 10° unter einer *Wärmeentbindung* von + 10,43 cal., was für die Reaction $^1/_2$ BaO (fest) + H_2O (flüssig) + CH_3OH (Überschuß) = $CH_3OH \cdot {}^1/_2 BaO \cdot H_2O$, gelöst in CH_3OH, die Zahl 20,09 ergiebt, die sehr nahe kommt der früher nach einer anderen Methode erhaltenen = + 20,39 cal. Aus diesen Thatsachen erklärt sich vollständig die Bildung der vier Verbindungen: $2\,CH_3OH \,.\, BaO \,.\, 2\,H_2O$; $4\,CH_3OH \,.\, 3\,BaO$; $BaO \,.\, 2\,H_2O$ und $BaO \,.\, H_2O$. Die erste dissociirt sich im festen Zustande unter Austritt von Methylalkohol trotz der höheren Bildungswärme, weil die Methylalkoholdämpfe immer weggeführt und sich bis zur vollständigen Zersetzung ohne Aufhören wieder bilden werden. Der Rückstand ist ein Dihydrat des Baryts, welches bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Tension besitzt. Erhitzt man dagegen auf 135°, so bildet sich das Monohydrat, weil die Dissociationsspannung, die schon bei 100° 45 mm beträgt, bei 135° grofs genug ist, um die Hälfte des Wassers abzugeben. Fragt man sich, warum die methylalkoholische Lösung des Baryts beim Erhitzen die Verbindung $4\,CH_3OH \,.\, 3\,BaO$ und nicht auch Barythydrat erzeugt, so mufs man sich daran erinnern, dafs die in der Kälte mit Baryt gesättigte Methylalkohollösung beim Erhitzen Krystalle absetzt. Der Niederschlag befindet sich von überschüssigem Methylalkohol umgeben; die Dissociationsbedingungen sind dadurch modificirt. Die Tension des Methylalkoholdampfes

[1]) JB. f. 1883, 347.

in der Verbindung tritt zurück, die des Wassers wird dagegen vorherrschend, besonders wenn man berücksichtigt, dafs beim Vermischen von Methylalkohol und Wasser Wärme entwickelt wird. Diese Umstände erklären die Möglichkeit zweier Reactionen, welche einander entgegenzustehen scheinen.

Nach G. Wyrouboff[1]) ist die Krystallform des krystallisirten *Chlorbaryums*, $BaCl_2 . 2H_2O$, nicht rhombisch, wie sich aus den Messungen von Kobell, Haidinger[2]), Marignac[3]) und den optischen Beobachtungen von Des Cloizeaux zu ergeben scheint, sondern monoklin: $a:b:c = 1{,}0602:1:1{,}6191$; $\gamma = 91^{0}5'$. Beobachtete Formen: 110, 120, 010, 101, $\bar{1}01$, 011, 021, $\bar{1}11$, 111. Die Uebereinstimmung zwischen Seinen Messungen und denen von Marignac zeigt übrigens, dafs ohne genaue Messung der aufserordentlich stumpfen Winkel und ohne Berücksichtigung der optischen Eigenschaften es fast unmöglich ist, die wahren Symmetrieverhältnisse zu erkennen.

V. H. Veley[4]) hat einige *Schwefelverbindungen des Baryums* dargestellt. *Baryummonosulfid*, BaS, bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Baryumhydroxyd in einem Schwefelwasserstoffstrome, entsprechend der Gleichung $Ba(OH)_2 + H_2S = BaS + 2H_2O$. Kocht man das durch Reduction von Baryumsulfat mit Kohle erhaltene Baryumsulfid mit Wasser aus, so wird es bekanntlich vollständig zersetzt in Baryumsulfhydrat, welches gelöst bleibt, und Baryumhydroxyd, welches zum Theil herauskrystallisirt. Nimmt man jedoch kleinere Quantitäten Wasser, so erhält man sechsseitige Tafeln von *Baryumhydroxyhydrosulfid*, vermengt mit wechselnden Mengen von Baryumhydroxyd. Zur Darstellung des *Baryumhydrosulfids*, $Ba(SH)_2 . 4H_2O$, leitet man in eine bei 100° gesättigte Baryumhydroxydlösung einen sauerstofffreien Strom von Schwefelwasserstoff. Die Absorption findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt. Beim Abkühlen scheiden sich Büschel harter nadelförmiger Krystalle ab, welche die obige Zusammensetzung besitzen. Werden dieselben in einer mit

[1]) Bull. soc. Min. Novemb. 1886. — [2]) Gmelin-Kraut's Handb. 2, 300. — [3]) JB. f. 1855, 342. — [4]) Chem. Soc. J. 49, 369.

hwefelwasserstoff gefüllten Capillarröhre erhitzt, so schmelzen e nicht in ihrem Krystallwasser, sondern werden einfach entässert. Beim Erhitzen im Wasserstoff findet schon bei 50° ne langsame Zersetzung unter Austritt von Schwefelwasserstoff att. Wenn jedoch die Verbindung entwässert ist, nimmt ihre eständigkeit zu, und erst bei Rothgluth wird der Schwefelasserstoff vollständig eliminirt. Eine warm gesättigte Lösung on Baryumhydrosulfid löst Schwefel zu einer rothen Lösung, us welcher sich Krystalle von *Baryumtetrasulfid*, wahrscheinlich $BaS_4 . 2H_2O$, abscheiden. Baryumhydrosulfid oder Baryumsulfid bsorbiren keinen Schwefelkohlenstoff, wohl aber bildet sich neben aryumhydroxyhydrosulfid ein unbeständiges Thiocarbonat, in Form eines gelben Krystallpulvers, das sich spärlich in kaltem, eichlich in heifsem Wasser, aber unter Zersetzung löst.

C. Scheibler[1]) hat das Verhalten der *Kohlensäure gegen alkalische Erden und deren Hydrate* untersucht, und findet in Uebereinstimmung mit analogen Versuchen von Finkener[2]), dafs wasserfreie Kohlensäure sich nicht mit den wasserfreien Oxyden der *Erdalkalimetalle*, ebenso wenig mit den Monohydraten derselben, und auch nicht mit dem einfach gewässerten *Baryummonohydrat*, $Ba(OH)_2 . H_2O$, verbindet. Wenn die Erdalkalihydrate, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2 . H_2O$, mehr Wasser enthalten, als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschufs bei Temperaturen über 100° lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde. Aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten, deren Menge um so gröfser ausfällt, je gröfser der Wassergehalt des Hydrats ist. Die vollständige Ueberführung der Hydroxyde in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das freiwerdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie bei dem krystallisirten Hydrat, $Sr(OH)_2 . 8H_2O$. Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um das von den *alkalischen Erden*

---

[1]) Ber. 1886, 1973. — [2]) Dieser Bericht S. 394.

gebundene Wasser auszutreiben, ist daher als analytische Methode unzulässig.

Carl Heyer[1]) weist dagegen nach, dafs beim Löschen des *Strontians* durch Ueberleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft sich *Strontiandihydrat* bildet, und dafs dieses durch trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Strontiumcarbonat übergeführt werden kann; dafs dagegen das *Strontianmonohydrat* nur Spuren von Kohlensäure absorbirt, so dafs in dem Verhalten der beiden Hydrate ein scharfer Unterschied zwischen Strontiandihydrat und Strontianmonohydrat besteht; worauf von C. Scheibler[2]) eine Erwiderung erfolgte.

Auch R. Finkener[3]) hat in Bezug auf die Beobachtungen von C. Heyer (s. o.) weitere Untersuchungen über das Verhalten des *Strontiumdihydrats* gegen trockene Kohlensäure angestellt, welche folgendes Resultat ergaben. Ein wasserreicheres Strontiumoxydhydrat geht bei 50° in einer reinen Wasserdampfatmosphäre von 16 mm Spannung in ein Dihydrat über. Das Dihydrat wird durch trockene Kohlensäure zersetzt, indem sich jedoch nicht ausschliefslich Carbonat, sondern auch ein wasserhaltiges basisches Carbonat bildet, welches in einer Kohlensäureatmosphäre nur langsam Kohlensäure absorbirt und neutral reagirt. Diese Verbindung wird bei 120° innerhalb einiger Stunden nicht vollständig entwässert, verliert beim stärkeren Erhitzen allmählich Wasser und wird mit Verlust von allem Wasser ohne Abgabe von Kohlensäure bei beginnender dunkler Rothgluth zersetzt. Das Zersetzungsproduct reagirt nach dem Zusammenbringen mit Wasser alkalisch.

C. Heyer[4]) hält dagegen die Existenz eines solchen *wasserhaltigen basischen Strontiumcarbonats* unvereinbar mit Seinen Beobachtungen, nach welchen beim Darüberleiten von Kohlensäure über das Strontiumdihydrat sowohl die richtige Menge Wasser abgegeben, als auch die richtige Menge Kohlensäure aufgenommen wurde, und führt die abweichenden Resultate von

---

[1]) Ber. 1886, 2684. — [2]) Ber. 1886, 2865. — [3]) Ber. 1886, 2958. — [4]) Ber. 1886, 3222.

ener auf die angewandte zu grofse Substanzmenge zurück, rch eine vollkommene Umwandlung in Carbonat erschwert le.

E. Becquerel[1]) wies darauf hin, dafs die Gegenwart des *ugans* im kohlensauren Kalk dem aus letzterem dargestellten *efelcalcium* eine orangefarbige Phosphorescenz verleiht. Auch ere Körper sind im Stande, bei den Sulfüren des Calciums Intensität und die Qualität des ausgestrahlten Lichtes in einleidender Weise zu verändern. Hierher gehören das *Lithium-onat*, das *Wismuth*, das *Antimon* und verschiedene Metallüre.

A. Verneuil[2]) hat ein *Schwefelcalcium mit violetter Phosrescenz* auf folgendem Wege gewonnen: 20 g Kalk, erhalten h Calciniren der sehr harten Muscheln von Hypopus vulgaris, len gepulvert und innig mit 6 g Schwefel sowie 2 g Stärke engt und dieser Mischung tropfenweise 8 ccm einer Lösung, 0,5 g basischem *Wismuthnitrat*, 100 ccm Alkohol und einigen ofen Salzsäure bestehend, hinzugefügt. Nach dem Verdampfen Alkohols an der Luft erhitzt man in einem bedeckten Tiegel Minuten lang zur hellen Rothgluth in einem Perrot'schen ... Nach dem vollständigen Erkalten beseitigt man die dünne sschicht, welche die Masse bedeckt, und calcinirt nach dem ern noch einmal bei derselben Temperatur eine Viertelstunde . Wenn man nicht zu stark erhitzt hat, besteht das erene Product aus kleinen, kaum zusammengebackenen Körnern, he sich schon bei einem schwachen Druck leicht von einander nen. Er hat ferner die Wirkung zu bestimmen gesucht, he andere *Metallsalze* auf die *grünliche Phosphorescenz* des aus rannten Muscheln erhaltenen Schwefelcalciums ausüben, und nden, dafs dieselbe nur unbedeutend modificirt wird durch zubringen von $^1/_{1000}$ der Sulfide des Antimons, Cadmiums, cksilbers, Zinns, Kupfers, Platins, Urans, Zinks und Molyb-s. Dieselben verleihen dem Product eine Phosphorescenz

[1]) Compt. rend. 103, 1098. — [2]) Compt. rend. 103, 600; Bull. soc. chim. 6, 302.

welche zwischen Gelbgrün bis Bläulichgrün variirt, vermehrt aber nicht merkbar die Intensität des nach der Insolation ausgestrahlten Lichtes. Der Zusatz der Sulfüre des Kobalts, Nickels, Eisens, Silbers vermindert merkbar die Phosphorescenz, das Mangansulfür ruft eine orangegelbe, schon von Becquerel (s. o.) angegebene Nüance hervor. Die Menge des hinzugefügten Metallsalzes übt auf die Phosphorescenz einen beträchtlichen Einfluſs aus. Bei 100 Thln. Kalk von Hypopus, 30 Thln. Schwefel, 10 Thln. Stärke und 0,035 Thln. Bleiacetat zeigt das erhaltene Product eine sehr schöne gelblichgrüne Phosphorescenz. Mit 0,400 Thln. Bleiacetat verschwindet die grüne Farbe, die Phosphorescenz wird gelblichweiss und vermindert sich stark. Mit 1,60 Thln. tritt das Gelb noch mehr hervor, und mit 3,5 Thln. zeigt das ausgestrahlte Licht eine Orangefarbe, ähnlich der, die man mit Mangan erhält. Das durch Reduction von Calciumsulfat durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd erhaltene Schwefelcalcium zeigt keine dauernde Phosphorescenz, und bei zu hoher Temperatur und zu langer Dauer verschwindet jede Spur einer Phosphorescenz. Er hat ferner aus reinem Gyps und Stärkemehl ein Schwefelcalcium bereitet, das seine kaum merkbare Phosphorescenz den Spuren Calciumsulfat, die es noch enthielt, verdankte. Diese Thatsachen weisen darauf hin, daſs das reine *Schwefelcalcium* keine Phosphorescenz besitzt, und sie legen es nahe, den kleinen Quantitäten Kieselsäure, Magnesia, den alkalischen Phosphaten, welche in den Muscheln vorkommen, einen wichtigen Antheil an der Entwickelung der Phosphorescenz zuzuschreiben. Der Einfluſs, den kleine Beimengungen auf diese Erscheinung ausüben, geht auch noch aus folgenden Versuchen hervor. Die durch Calciniren von 100 Thln. *Strontiumcarbonat*, 30 Thln. Schwefel, 5 Thln. arseniger Säure erhaltene Masse besitzt eine lebhafte bläulichgrüne Phosphorescenz, wenn das Strontiumcarbonat mittelst Chlorstrontium und Ammoniumcarbonat bereitet wurde, eine lebhaft gelbgrüne Phosphorescenz dagegen, wenn Natriumdicarbonat zur Fällung des Chlorstrontiums verwendet wurde. Die kleinen Spuren im letzteren Falle zurückgehaltenen Alkali's bedingen diese Differenz. Er hat bemerkt, daſs diejenigen Substanzen, welche phosphorescirende

wefelcalcium die Eigenschaft verleihen, in der Hitze leicht ammenzubacken, im Allgemeinen die Phosphorescenz erhöhen.

R. Engel[1]) hat Seine[2]) Beobachtungen über die *Verbindung s Magnesiumcarbonats mit saurem Kaliumcarbonat* ausführlicher röffentlicht.

Nach Lecoq de Boisbaudran[3]) giebt die absolut reine *honerde*, im Vacuum dem elektrischen Strom ausgesetzt, keine the *Fluorescenz*. Sobald aber die Thonerde nur $^1/_{1000}$ Chromxyd enthält, tritt dieselbe glänzend hervor. Selbst mit $^1/_{100000}$ Cr_2O_3 hält man noch eine deutlich rothe Fluorescenz. Thonerde it $^1/_{100}$ Manganoxydul fluorescirt schön grün, mit $^1/_{100}$ Wismuthxyd violett in der Kälte, blau in der Wärme. — *Magnesia* mit Proc. Chromoxyd fluorescirt schön roth, nur beim *Kalk* macht r Chromoxydgehalt keinen wesentlichen Unterschied. Danach t die Gegenwart des Chromoxyds unentbehrlich zur Hervorufung der rothen Fluorescenz der Thonerde.

Nach E. Becquerel[4]) strahlt auch die ganz reine *Thonerde*, enn sie mittelst des elektrischen Lichtbogens erregt wird, ein thes Licht aus; allerdings viel schwächer und weniger intensiv, s bei der chromhaltigen Thonerde. Erhitzt man jedoch diese ine Thonerde eine Viertelstunde lang in einem Gebläseofen, zeigt sie eine lebhafte, rothe *Phosphorescenz*. Es scheint m daher, daſs Lecoq de Boisbaudran (s. o.) Seine Versuche mit cht genügend calcinirter Thonerde angestellt habe. — Auf Seine merkungen über die verschiedenen Verfahren, die *Lichtemission* n Körpern zu bestimmen, kann hier nur verwiesen werden.

Ch. Soret[5]) hat die Krystallform des *Aluminiumnitrats*, $l_2(NO_3)_6 . 18H_2O$, bestimmt. Es zeigt schöne durchsichtige, hwach milchige Krystalle, welche an feuchter Luft zerflieſsen nd im Exsiccator verwittern. Die Grundform ist ein schiefes hombisches Prisma. Winkel 131°36′; $a:b:c = 1,13398:1:1,91913$. Beobachtete Flächen: (110), (001) sehr entwickelt, (011) ziemlich entwickelt, $(\bar{1}12)$ beschränkt.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 260. — [2]) JB. f. 1885, 470. — [3]) Compt. rend. 103, 1107. — [4]) Compt. rend. 103, 1224. — [5]) Arch. ph. nat. [3] 16, 460.

Nach E. J. Maumené[1]) soll auf Grund Seiner „theor generale“ der *Kalialaun* 28,73 Mol. Wasser statt 24 enthalte Durch langes Verweilen neben Schwefelsäure sollen nur noc 3,5 Mol. in der Verbindung zurückbleiben. In ähnlicher Weise en halten auch die anderen *Alaune* statt 24 Mol. andere Wassermenge

A. Gorgeu[2]) hat mehrere *Doppelsilicate der Thonerde m Alkalien* dargestellt. Unterwirft man eine innige Mischung vo *Kaolin* mit den Halogenüren der Alkalimetalle bei Gegenwa eines feuchten Luftstroms, einer hohen Temperatur, bis jede Ent wickelung von Säure oder Jod aufgehört hat, so hinterblei ein in kaltem Wasser unlöslicher, in verdünnten Säuren löslich Rückstand, welcher aus einer Verbindung des *Aluminium-Alkal doppelsilicats* mit einer gewissen Menge des Haloidsalzes, d zwischen 1,5 bis 6 Proc. schwankt, besteht. Die Zusamme setzung des Doppelsilicats entspricht der allgemeinen Form $2SiO_2 . Al_2O_3 . R_2O$. Die gebildeten Producte erscheinen imm in Form amorpher, einfachbrechender Körner, selbst wenn e grofser Ueberschufs des Haloidsalzes angewandt wird. Läß man Kaolin auf 20 Theile Jodnatrium einwirken, so kann m leicht ein *jodhaltiges krystallisirtes Doppelsilicat* in Form dopp brechender Prismen erhalten. Dieselben werden rasch dur Alkohol und besonders durch Wasser verändert. Nach de Waschen mit Alkohol hält der unlösliche Theil noch 23 Pr Jodür zurück, so dafs das Silicat $2SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O$ sich m mindestens $^1/_4$ Mol. Na J verbunden hat. Diese sämmtlich Verbindungen mit alkalischen Halogenüren werden von kalte Wasser wenig verändert, etwas merkbarer von kochendem Wasse sie schmelzen bei Hellrothgluth schwer oder gar nicht und werde schon durch verdünnte Säuren zersetzt. — Wird *Kaolin* mit de zehnfachen Menge Kalium- oder Natriumcarbonat bei Gegenwa eines feuchten Luftstromes zusammengeschmolzen, so finden i beiden Fällen zwei auf einander folgende Reactionen statt, v welchen die erste bei Kirschrothgluth, die zweite bei Hellrot

---

[1]) Compt. rend. **103**, 1140; Bull. soc. chim. [2] **46**, 807. — [2]) Com rend. **102**, 1108.

gluth sich vollzieht, und deren jede von einer reichlichen Kohlensäureentwickelung begleitet ist. Das bei der ersten Reaction mit kohlensaurem Kali erhaltene Product hinterläfst beim Behandeln mit 100 Theilen Wasser ein unlösliches amorphes Doppelsilicat, welches die gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das mit den Chloralalkalimetallen erhaltene besitzt, aber frei von diesen ist. Bringt man die Mischung des Kaolins mit Kaliumcarbonat langsam zur Hellrothgluth und erhält die Schmelze auf dieser Temperatur, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, so erhält man ein in kleinen farblosen, regulären Octaëdern krystallisirtes Doppelsilicat, dessen Sauerstoffverhältnifs 1:1,4:0,45 nahezu einem *zweibasischen Silicat* $SiO_2 . Al_2O_3 . K_2O$ entspricht. Das mit Natriumcarbonat bei Kirschrothgluth erhaltene Silicat bildet prismatische, doppelbrechende Krystalle, welche jedoch von Wasser verändert und in Bruchstücke von Blättchen oder einen Haufen einfach brechender Körner umgewandelt werden und dann einem Silicat von der Formel $3SiO_2 . 2Al_2O_3 . 3Na_2O$ entsprechen. Das bei lebhafter Rothgluth erhaltene Silicat bildet doppelbrechende Prismen, ist sehr veränderlich durch Wasser, und in seiner Zusammensetzung dem *zweibasischen Silicat* $SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O$ entsprechend. Die aus dem Kaolin mittelst der zehnfachen Menge Kalihydrat erhaltenen Producte scheinen die gleichen zu sein, ob man unterhalb der dunklen Rothgluth oder bei Kirschrothgluth operirt. Nur nimmt die Menge des in Wasser unlöslichen Theils in dem Mafse ab, als die Temperatur höher wird. Man mufs daher unter allen Umständen mit dem Schmelzen aufhören, sobald der Kaolin sich in Octaëder verwandelt hat. Die Zusammensetzung der hübschen Octaëder, welche leicht Kohlensäure anziehen, entspricht einem noch *basischeren Salze*, als dem mit Carbonat erhaltenen. Die Einwirkung des geschmolzenen Natronhydrats auf Kaolin ist eine sehr rasche, doch gelang es Ihm nicht, ein homogen krystallisirtes Product zu erhalten.

C. Chabrié[1]) brachte eine vorläufige Notiz über *Fluorsilicate des Aluminiums und Berylliums.* Kocht man 5 g Chloraluminium

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 284.

mit 100 g Kieselfluorwasserstoffsäure, so erhält man eine gallertige Masse, wie sie schon Berzelius beschrieben hat. Läfst man dagegen 0,5 g Chloraluminium mit 200 g Kieselfluorwasserstoffsäure längere Zeit kochen, so entstehen beim Erkalten sehr hübsche Krystalle eines *Aluminiumfluorsilicats*, die bei 100° keine Veränderung erleiden. Mit Fluoraluminium erhält man unter den analogen Bedingungen gleichfalls Krystalle, welche noch nicht analysirt sind. Frisch gefälltes *Berylliumhydroxyd*, mit einem grofsen Uebersschufs kochender Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, giebt deutliche und homogene Krystalle von *Berylliumfluorsilicat*.

P. Didier[1]) hat durch Einwirkung von wolframsaurem Natron auf schmelzendes Cerchlorid krystallisirte *Cerwolframate* dargestellt. Erhält man, geschützt gegen jede oxydirende und reducirende Einflüsse, eine Mischung von gleichen Theilen neutralem Natriumwolframat und wasserfreiem Cerchlorid im Schmelzen, so gewinnt man nach dem Erkalten honiggelbe Krystalle. Dieselben reagiren stark auf das polarisirte Licht, sind in die Länge entwickelt, längs gestreift oder cannellirt. Sie enthalten noch Chlor; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $3(CeO.WO_3).CeCl_2 (Ce = 94)$. Wiederholt man denselben Versuch mit einem Ueberschufs von Cerchlorid, so erhält man ganz andere Krystalle in Form hübsch ausgebildeter hexagonaler Tafeln, je nach der Dicke von dunkelrother bis gelblicher Farbe. Sie sind dem Aeufsern nach identisch mit den von Radominski[2]) bei der Einwirkung des wolframsauren Natrons auf die Chloride des Cerits erhaltenen. Ihre Analyse entspricht am besten der Formel $3(Ce_3O_2Cl_2).2WO_3$. Die gleichen Krystalle entstehen auch, wenn man nach der Methode von Debray auf ein Gemenge von Ceroxyduloxyd und Wolframsäure Salzsäuregas bei hoher Temperatur einwirken läfst. Reine Cerwolframate bilden sich, wenn man in schmelzendes Natriumparawolframat Ceroxyduloxyd in kleinen Portionen einträgt, die nicht genügen, um die freie Säure zu neutralisiren. Beim Behandeln mit Wasser hinterbleibt das *neu-*

---

[1]) Compt. rend. 102, 823. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 23, 194.

rale *Cerwolframat*, $CeO.WO_3$, als ein Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern bestehend, ganz analog den Scheelitkrystallen. Beim Schmelzen von gefälltem Cerwolframat und Kochsalz unter Abhaltung der Luft erhält man glänzendere und gröfsere Octaëder von derselben Zusammensetzung. Löst man endlich gefälltes Cerwolframat in neutralem Natriumwolframat, so erhält man eine Krystallmasse vom Aussehen der Schwefelkrystalle. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit neutralem Natriummolybdat und Cerchlorid erhielt Er in beiden Fällen das *neutrale Cermolybdat*, $CeO.MoO_3$, in gelben Krystallen, die, wenn eine Reduction eintreten konnte, grün oder schwärzlich gefärbt waren. Die neutralen Wolframate und Molybdate des Cers scheinen dieselbe Form wie der Scheelit zu besitzen. Ein *Chlormolybdat des Cers* darzustellen, wollte Ihm auf keine Weise gelingen. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom verflüchtigte sich die Molybdänsäure vollständig und es blieb nur ein Oxychlorid des Cers zurück.

A. Cossa[1]) bemerkte dazu, dafs Er[2]) schon im Jahre 1880 das krystallisirte *Cerwolframat* dargestellt habe, und dafs die Krystalle damals von Q. Sella gemessen worden seien. Das krystallisirte *Cermolybdat* sei von Ihm schon 1884 durch blofses Schmelzen des amorphen Salzes in Octaëdern, isomorph mit dem Wulfenit, erhalten worden. Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen gleicher Moleküle Cersulfat und Natriummolybdat, so erhält man zuerst einen weifsen, gallertigen Niederschlag, welcher jedoch bald die Farbe ändert, gelb und krystallinisch wird. Beim Schmelzen dieses Molybdats in einer indifferenten Atmosphäre erhält man eine gleich zusammengesetzte Krystallmasse, welche mit Quadratoctaëdern durchsetzt ist. Diese Krystalle haben das specifische Gewicht 4,56. Die Form des Cermolybdats bestätigt daher die Analogie der Molekularstructur einiger Verbindungen der Elemente der Cergruppe mit den entsprechenden Verbindungen des Calciums und Bleies. In ausführlicher Weise theilte Derselbe die Messungen der von Ihm schon

[1]) Compt. rend. **102**, 1315. — [2]) JB. f. 1880, 294.

früher erhaltenen Wolframate und Molybdate des Cers Didyms mit. Das *Cerwolframat*, durch Schmelzen von amorph Wolframat mit Chlorkalium dargestellt, hat nach Q. Sella Kantenwinkel 80° 30′ an der Spitze, 48° 27′ an der Basis. octaëdrischen Krystalle des neutralen *Didymmolybdats*, DiMo sind von röthlicher Farbe, haben Glasglanz und zeigen specifische Gewicht 4,75. Sie sind quadratisch, mit einem Win von etwa 80° der Octaëderkanten und $48^1/_2{}^0$ der Basiskant $a:b:c = 1:1:1{,}569557$. Die durch Schmelzen von Cerwolfran erhaltenen Octaëder sind nach la Valle[1]) ebenfalls quadratis mit ganz ähnlichen Winkeln, $a:b:c = 1:1:1{,}558805$. Schmi man in einer indifferenten Atmosphäre *amorphes Bleimolybd* so erhält man eine homogene krystallinische Masse von se blafsgelber Farbe und dem specifischen Gewicht 6,62. Diesel zeigt unter dem Mikroskop kleine Octaëder, die auf das pola sirte Licht wirken.

C. Morton[2]) hat Seine krystallographischen Untersuchung der von Cleve[3]) dargestellten *Didymverbindungen* ausführli veröffentlicht.

Lecoq de Boisbaudran[4]) verfährt bei der *Fällung der s tenen Erden mit Kaliumsulfat* folgendermafsen. Die ziemlich v dünnte Lösung der Erden wird mit einer gesättigten oder nic gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt. Sobald sich ein Dopp salz bildet, wird dieses gesammelt und zu der Flüssigkeit na und nach verdünnter Alkohol in kleinen Portionen gesetzt, wol jedesmal eine neue Fällung des Doppelsalzes entsteht. Man hält derart am Ende der Fractionirung die in dem wässerig Kaliumsulfat löslichsten Erden.

Nach H. Robinson[5]) ist entgegen den Angaben v C. Wolf[6]) in Uebereinstimmung mit denen anderer Beobachte

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 234; Ber. 1886, Ref. 536; Ausz. aus Atti d. Acc. d. Lincei 1886, 320. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 517; Ausz. aus Ofer af K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1885, 189—199. — [3]) JB. f. 1885, 480. — [4]) Con rend. 102, 398. — [5]) Chem. News 54, 229. — [6]) JB. f. 1868, 200. [7]) Vergl. Bunsen, JB. f. 1858, 129; Bührig, JB. f. 1875, 204; Herma JB. f. 1864, 193; Jolin, JB. f. 1874, 255.

die Farbe des *Ceroxyds* nicht rein weifs, sondern gelblich. Auch ist das von Wolf ermittelte Atomgewicht des *Cers* = 137 zu niedrig [1]), so dafs allem Anschein nach Wolf kein reines Oxyd in Händen hatte.

Die Untersuchung von P. T. Clève [2]) über das *Samarium* findet sich auch ausführlich in den Chemical News [3]) veröffentlicht.

Nach W. Crookes [4]) ist die orangefarbene Linie [5]) $\lambda = 609$, $\frac{1}{\lambda^2} = 2693$, welche in dem Spectrum der Samarskiterden auftritt, nicht dem Gemenge von *Yttrium- und Samariumoxyd* zuzuschreiben, sondern sie gehört wahrscheinlich einem *neuen im Samarskit vorkommenden Element* an. Das aus dem Gadolinit abgeschiedene Gemenge der beiden Erden zeigt in keinem Falle diese orangefarbene Linie, und es geht daraus hervor, dafs dieselbe weder dem Yttrium, noch dem Samarium, noch einem Gemenge der beiden angehört.

W. Crookes [6]) hat die bisher für einheitlich gehaltene *Yttererde* durch viele 1000 mal wiederholte Fällungen der verdünnten Lösungen mit Ammoniak in fünf, wahrscheinlich acht Bestandtheile zerlegt. Nach ihrer Basicität geordnet, giebt die *unterste Erde* Gα ein *Phosphorescenzspectrum* im Vacuum, das aus einem tief blauen Streifen ($\lambda = 482$) besteht, dann kommt eine *Erde* Gδ mit einem citrongelben Streifen ($\lambda = 574$), dann wieder ein geschlossenes Paar grünblauer Linien Gβ ($\lambda = 549$ und $\lambda = 541$, im Mittel 545) dann ein rother Streifen Gζ ($\lambda = 619$), dann ein tiefrother Streifen Gη ($\lambda = 647$); nächstdem kommt ein gelber Streifen Gε ($\lambda = 597$), dann ein anderer grüner Streifen Gγ ($\lambda = 564$); diesem folgt beim Samarskit- und Cerityttrium die orangefarbene Linie Sδ ($\lambda = 609$). Aehnlich hält Er auch das *Samarium* für noch weiter zerlegbar. Auch das *Gadolinium* [7]), früher Yα von Marignac, besteht nach Ihm aus drei verschiedene Streifen bildenden einfacheren Körpern Gβ, Sδ und Gζ.

---

[1]) Vergl. Brauner, JB. f. 1885, 32; Robinson, JB. f. 1884, 49. — [2]) JB. f. 1885, 485. — [3]) Chem. News 53, 30, 45, 67, 80, 91, 100. — [4]) Compt. rend. 102, 1464. — [5]) JB. f. 1885, 332. — [6]) Chem. News 54, 39, 155; Monit. scientif. [3] 16, 1301. — [7]) Dieser Bericht S. 406.

Er hebt zum Schlufs noch die Vorzüge und die aufserordentli Empfindlichkeit der von Ihm gebrauchten Methode, die Phosph escenzspectra im Vacuum zu bestimmen, hervor.

Auch Lecoq de Boisbaudran[1]) theilte Seine Versu über die *Reinigung der Yttererde* mit. Die auf gewöhnlich Wege erhaltene reinste Yttererde wurde 32 Fällungsreihen Ammoniak unterworfen. Die letzte Fällung mit Ammoniak der 32. Serie zeigte schon eine viel weniger lebhafte Fluoresce als das ursprüngliche Präparat. Noch mehr war das Emissio spectrum modificirt. Die Streifen von $Z\alpha$ und $Z\beta$ hatten trächtlich an Intensität verloren, während die des Samariu ihre ursprüngliche Stärke bewahrt hatten. Auch die Farbe Fluorescenz hatte sich von Gelbgrün in Orangegelb geände Diese Yttererde wurde hierauf 26 Fällungsserien durch Ox säure unterworfen. In dem Mafse, als die Arbeit fortschri verminderte sich die Fluorescenz der aus den zuletzt gefällt Oxalaten abgeschiedenen Erden. Im Gegensatz zu der Füllu mit Ammoniak schwächten sich die Streifen des Samariu rascher ab, als die von $Z\alpha$ und $Z\beta$. Die letzten Oxalate 26. Reihe lieferten nach der Calcination eine sehr weifse Er deren Sulfat keine merkbaren rothen, grünen, blauen und v letten Streifen in dem von Crookes[2]) beschriebenen Phosph escenzspectrum mehr gab. Der citrongelbe Streifen von $Z\alpha$ all ist noch sichtbar. Diese so gereinigte Yttererde zeigt auch na der Mischung mit Kalk keine Fluorescenz mehr, und ihre sa saure Lösung, der directen Wirkung des Inductionsfunkens unt worfen, liefert einzig und allein das wohlbekannte glänzen Spectrum des Yttriums.

Lecoq de Boisbaudran[3]) hatte in einem der franzö schen Akademie am 27. April 1886 verschlossen eingereicht Schreiben die Ansicht ausgesprochen, dafs die Erde des *Holmiu* von Clève[4]) nicht homogen sei, sondern mindestens zwei E mente einschliefse, von denen das eine noch stark die Abso

---

[1]) Compt. rend. 103, 627. — [2]) Dieser Bericht S. 403. — [3]) Co rend. 102, 1003, 1005; Chem. News 53, 265. — [4]) JB. f. 1879, 245.

änder von $\lambda = 753$ und 451,5 und fast gar nicht mehr die
$= 640,4$ und 536,3 zeigt, während das andere die Streifen
$= 753$ und 451,5 nur noch schwach erkennen läfst, ob-
die von $\lambda = 640,4$ und 536,3 sehr deutlich hervortreten.
ie letzten Streifen diejenigen sind, welche Soret[1]) und
e[2]) zur Auffindung der neuen Erde geführt haben, so wird
Name *Holmium* für das diese Streifen veranlassende Ele-
beizubehalten sein. Für das andere Element, welches die
en 753 und 451,5 zeigt, schlägt er den Namen *Dyspro-*
= Dy vor. Er hat seitdem Seine Versuche fortgesetzt und
folgenden Resultaten gelangt: Die Erden, welche nicht
die Streifen des Holmiums zeigen, aber sehr gut die des
osiums, sind noch sehr reich an *Terbinerde*, können aber
dieser Erde selbst beigelegt werden. Die Streifen des
osiums gehören auch nicht dem Erbium, Samarium oder
an, deren hauptsächlichste in den besten Präparaten dieser
nicht vorhanden sind. Die Fractionirung mit Kalium-
und Alkohol hatten übrigens das Didym und Samarium an
pitze, das Erbium an das Ende, sogar noch unter das Hol-
gebracht. Mit den so gereinigten Erden sieht man aufser
treifen 753 und 451,5 noch: 1) ein sicheres Anzeichen von
2) einen breiten und nebeligen Streifen bei ca. 475. Dieser
en fällt zusammen mit dem weniger breiten und brech-
, welchen man sieht, wenn reichlich Holmium zugegen
nd für welchen Er die Wellenlänge 473,7 bestimmt hat;
en wenig breiten Streifen, wahrscheinlich mit demjenigen
instimmend, welcher von Soret[3]) als zweifelhaft bei 430
eben ist, und dessen Lage Er bei 427,5 bestimmt hat.
letztere ist in allen Seinen Präparaten von reinem Didym
sichtbar, und zeigt sich auch in allen Gemengen, welche
ch Holmium und Didym enthalten. Im Allgemeinen unter-
diese Streifen den gleichen Veränderungen der Intensität
cheinen sie dem Dysprosium zugeschrieben werden zu müssen.
r schon längst überzeugt, dafs der Streifen $\lambda = 475$ keinem

) JB. f. 1879, 246. — [2]) JB. f. 1879, 245. — [3]) JB. f. 1880, 209.

bis jetzt bekannten Element angehört; aber die aufsergewöhnl Schwierigkeit, der man bei der Trennung des Dysprosiums Holmium und Erbium einerseits und dem Terbium anderer begegnet, hatte Ihn bisher verhindert, Seine Beobachtun zu veröffentlichen.

Lecoq de Boisbaudran[1]) hatte Gelegenheit, eine Pr von unreiner *Mosandrinerde* von Lawrence Smith[2]) zu un suchen. Dieselbe enthielt viel Didym und Samarium; nach E fernung der letzteren konnte das Funkenspectrum von $Y\alpha$ s schön beobachtet werden. Da aber die Erde $Y\alpha$ nur wenig färbt ist, die Mosandrinerde aber von Smith als stark orangeg gefärbt beschrieben wird, und auch von Ihm in der That als orangegelb, mit starker Fluorescenz von $Z\alpha$ und $Z\beta$, mit Vorwie von letzterem abgeschieden wurde, so ist es wahrscheinlich, d die Mosandrinerde wesentlich aus einer Mischung von $Y\alpha$ u Terbinerde, letztere im Ueberschufs, besteht.

Marignac[3]) hat für das Metall der Erde $Y\alpha$ den Nan *Gadolinium* (Symbol Gd) endgültig in Vorschlag gebracht.

In den hinterlassenen Papieren von E. Linnemann[4]) sich ein Manuscript mit dem Titel „*Austrium, ein neues metallisc Element*“, vorgefunden. Das neue Metall ist in dem *Orthit* Arendal enthalten. Der mit Salzsäure aufgeschlossene Ort welcher nach Entfernung der Hauptmenge des Eisens du Oxalsäure beim Abstumpfen mit Ammoniak und schliefslich Behandeln mit oxalsaurem Ammoniak ca. noch 16 Proc. selt Erden liefert, giebt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff ei Niederschlag, der wesentlich aus Blei-, Kupfer-, Zinn- und Ars sulfiden besteht. Das möglichst neutralisirte oder mit Natriu acetat versetzte Filtrat, aufs Neue mit Schwefelwasserstoff handelt, oder auch durch Schwefelammon gefällt, giebt Nied schläge, die zunächst Kupfer, Blei, Zink, Cadmium, Thalli Eisen, Calcium, Magnesium, Austrium und etwas Thonerde e halten. Um das Austrium davon zu trennen, löst man in Salzsä

[1]) Compt. rend. 102, 647 — [2]) JB. f. 1878, 262. — [3]) Compt. rend. 102, 90
[4]) Monatsh. Chem. 7, 121.

mpft ein, wobei Thalliumchlorid zurückbleibt, und versetzt die ösung der Chloride mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, fällt it etwas Schwefelnatrium und filtrirt die Schwefelmetalle ab, wobei as Austrium in Lösung bleibt. Läſst man diese Lösung bis zur mwandlung von Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Theil es Austriums gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil leibt in Lösung, und wird daraus nach dem Uebersättigen mit ssigsäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen in Wasser urch Schwefelwasserstoff gefällt, was mehrmals wiederholt werden nuſs. Auſserdem enthält dieser Niederschlag Kupfer, Blei und amentlich Zink, von welchem es am schwierigsten zu trennen zu ein scheint. Das neue Element giebt ebenso wenig wie das Zink in Flammenspectrum, dagegen giebt es im Funken der Chloridösung ein ausgezeichnetes Linienspectrum, von welchem besonders wei Linien im Violett $\lambda = 416,5$ und 403 charakteristisch sind.

Nach einer Mittheilung von Lecoq de Boisbaudran[1]) ist as *Austrium* wahrscheinlich identisch mit dem *Gallium*. Die eiden von Linnemann (oben) näherungsweise gemessenen Streifen 03,0 und 416,5 fallen mit denen des Galliums 403,2 und 417,05 usammen. Bei beiden ist der Streifen 417 der stärkste.

J. R. Strohecker[2]) will in den diluvialen *Thonen* von *Haintadt* beträchtliche Mengen *Ceritoxyde*, *Yttererde*, *Beryllerde*, *Didym-*, *Lanthanoxyde* nachgewiesen haben, was von C. W. Blomstrand[3]) und Schertel[4]) als Irrthum zurückgewiesen wird.

G. St. Johnson[5]) vermuthet aus der alkalischen Reaction, welche das mit gebrannter Magnesia zusammengebrachte Wasser zeigt, und aus der Fällbarkeit dieses Waschwassers mit Schwefelsäure und phosphorsaurem Natron das Vorhandensein *seltener Erden* (?).

A. Pringle[6]) will in einem eisenhaltigen Gestein der untersilurischen Formation in der Grafschaft *Selkirk* am Tweedfluſs

---

[1]) Compt. rend. 102, 1436. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 132; Chem. News 53, 136; 54, 207; vergl. auch die Ceritoxyde in praktischer Anwendung J. pr. Chem. [2] 33, 260 und eine Entgegnung von Strohecker, Ber. 1886, 1099; Chem. News 54, 7. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 483. — [4]) Ber. 1886, 1368. — [5]) Chem. News 54, 88. — [6]) Chem. News 54, 167.

einige wahrscheinlich neue (?) *Elemente* entdeckt haben. D
eine *Polymnestum* (Pm = 74) ist von dunkler Farbe und konn
noch nicht völlig geschmolzen werden. Es bildet vier Oxyd
Das Monoxyd ist wasserfrei, schön grün, sein Hydrat weifs, sei
Salze bald grün, bald weifs. Es löst sich in Alkalien und Alkal
carbonaten mit grüner Farbe. Das Monosulfid wird erst nac
längerer Zeit ähnlich wie Eisensulfid mit dunkelgrüner Far
gefällt. Getrocknet wird es weifs, nimmt jedoch seine dunk
Farbe beim Befeuchten wieder an. Es löst sich selbst in schwach
Säuren, z. B. Essigsäure. Das Sulfat des Monoxyds ist weifs, u
löslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme von concentrirt
Schwefelsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder heraus. I
löst sich auch beim Kochen mit Sodalösung, und kann dadur
leicht von anderen Metallen getrennt werden. Das Oxalat bild
mit oxalsauren Alkalien schwer lösliche Doppelsalze. Die lö
lichen Salze werden durch Jodkalium, Borate und Phosphat
weifs gefällt. Das Tartrat ist weifs und krystallinisch, verwitte
jedoch an der Luft und färbt sich grün. Wird das Monox
mit Ammoniumnitrat erhitzt, so bläht es sich auf und giebt da
Dioxyd; dann erglimmt es, indem sich das Trioxyd bildet. Da
Monochlorid löst sich einmal getrocknet nicht mehr leicht i
Wasser auf. Es ist weifs und giebt keine Reaction mit Ferrocya
und Ferricyankalium. Das Dichlorid wird im Wasserstoffstro
nur zum Monochlorid reducirt und verflüchtigt sich als solch
bei mäfsiger Hitze. Die Salze des Monoxyds sind sehr geneig
bei längerem Stehen in solche des Dioxyds überzugehen, könne
jedoch durch Behandlung mit Weinsäure wieder reducirt werde
Das Dioxyd gleicht im Aussehen dem Eisenoxyd. Die meiste
seiner Salze sind löslich und gelb gefärbt; sie werden durc
Schwefelammonium gefällt. Das Disulfid ist dunkelbraun, u
löslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure. Das Dichlorid is
trocken weifs, in Lösung gelb und zerfliefslich, unlöslich in A
kohol und Aether. Ferrocyankalium fällt weifs, Ferricyankaliu
gelb. Die Salze des Dioxyds geben mit Ammoniumsalzen Dopp
salze, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden. Das T
oxyd ist weifs, unschmelzbar und nicht flüchtig bei Weifsglü

e, löst sich sehr wenig in reinem Wasser, ein wenig mehr in säure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, noch mehr heifser concentrirter Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff fällt ihrer Lösung ein hellgelbes Sulfid, welches sich in Alkaliiden löst und leicht beim Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt d. Das Trioxyd wirkt wie eine Säure. Beim Schmelzen mit ihydrat verbindet es sich damit, weniger gut auf nassem Wege. bildet Doppelsalze mit den Alkalien und vielen Metalloxyden. meisten dieser Salze sind löslich und werden durch Mineralren nicht zersetzt. Mit Chlorbaryum, Strontium-, Blei- und cksilbersalzen entstehen auch in der angesäuerten Lösung derschläge, von denen der Baryumniederschlag am vollständig gefällt wird; derselbe wird durch Kochen mit Natriumcarbo- nicht vollständig zersetzt, sondern mufs damit zusammenchmolzen werden. Kurz, die Salze des Trioxyds gleichen fsentheils denen der Schwefelsäure, sind jedoch noch bendiger als diese. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat oder rat, wird das Trioxyd noch weiter, vielleicht zu einem Pentoxyd, dirt. Er glaubt noch weitere *neue Elemente* isolirt zu haben. eine ist dem Eisen sehr ähnlich, wird vom Magnet anogen und bildet ein Monoxyd, ein Sesquioxyd und ein Trioxyd. dem Sesquioxyd erhält man eine Art Berlinerblau. Ein leres Metall, *Erebodium*, Eb = 95,4, ist so schwarz wie Kohle, auch sein niederstes Oxyd ist dunkel gefärbt. Ein weiteres tall, dafs Er bis jetzt nur als hellgraues Pulver erhalten nte, nennt Er *Gadenium*. Sein Aequivalentgewicht ist 48,6; das noxyd ist roth und giebt weifse Salze; das Dioxyd crèmebig und giebt gelbe Salze. Ein *anderes Metall*, dessen Aequient noch nicht bestimmt werden konnte, gleicht dem Blei an rbe und Weichheit, ist leicht schmelzbar und flüchtig und bt gelbe und grüne Salze. Zuletzt erwähnt Er noch eines ht metallischen oder halb metallischen Elements von rother rbe, welchem Er den Namen *Hesperisium* (He = 45,2) beilegt.

Osmond[1]) hat eine Untersuchung über die beim Erhitzen

[1]) Compt. rend. **103**, 743.

und Wiedererkalten des *Stahls* vor sich gehenden Erscheinungen angestellt, auf deren Details hier verwiesen sei.

F. Isambert[1]) hat die Einwirkung des *Chlorwasserstoffs auf metallisches Eisen* untersucht mit folgenden Resultaten. Die Menge des Wasserstoffs, welche bei dieser Reaction frei wird, ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. So enthält das Gas, welches nicht mehr auf das Eisen einwirkt, bei Dunkelrothgluth 89 bis 91 Proc. Wasserstoff, bei lebhafter Rothgluth 67 bis 69 Proc., und bei einer noch mehr gesteigerten Temperatur nur noch 55 Proc. freien Wasserstoff. Die Wirkung der Salzsäure auf das Eisen ist daher die gleiche, wie die des Wasserdampfes. A priori wäre man versucht, das Umgekehrte anzunehmen. Jedoch begreift sich dieses Resultat, wenn man überlegt, daſs die Bildungswärme der Salzsäure sich mit der Temperatur vermehrt, während die des Eisenchlorürs sich umgekehrt verhält. Der Druck ist von keinem Einfluſs auf dieses Resultat. Eine bei dieser Gelegenheit sich zeigende Erscheinung ist eine directe Consequenz der gefundenen Thatsachen. Das Eisen scheint sich zu verflüchtigen und von den kälteren zu den heiſseren Partien der Porcellanröhre zu destilliren. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daſs das Gasgemisch, welches das Eisenchlorür bei etwas niedrigerer Temperatur noch mitzureiſsen vermag, unter Rückbildung von Salzsäure reducirend wirkt, wenn die Temperatur sich erhöht. Läſst man dasselbe Gasgemisch wiederholt durch die Röhre circuliren, so kann man bemerkenswerthe Quantitäten Eisen, das sich zuletzt in schönen glänzenden Krystallen absetzt, von einer Stelle zu der anderen treiben.

A. L. Beend[2]) empfiehlt zur *Reduction von Eisenoxydlösungen*, das amalgamirte Zink in einem aus einem durchlöcherten Platinblech hergestellten kleinen Behälter, der an einem dicken Platindraht befestigt ist, in die zu reducirende Flüssigkeit einzuführen, und ein anderes Platinblech so in diese Flüssigkeit hineinzustellen, daſs es mit dem Platindraht in Verbindung kommt, ohne jedoch das Zink direct zu berühren. Es wird so

[1]) Compt. rend. **102**, 423. — [2]) Chem. News **53**, 269.

ein galvanischer Contact hergestellt und es entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas auf der Oberfläche des Blechs, ohne dafs dasselbe amalgamirt und in seiner reducirenden Wirkung beeinträchtigt werden kann.

C. L. Bloxam[1]) schlug zur *Darstellung von eisensaurem Kali* für *Vorlesungszwecke* folgendes Verfahren vor: Man setzt ein Stückchen Kalihydrat zu etwas Eisenchloridlösung, fügt dann einige Tropfen Brom hinzu und erwärmt, wenn nothwendig, gelinde. Die resultirende dunkle Masse löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe, welche sich einige Stunden unzersetzt erhält. Chlorbaryum erzeugt einen purpurrothen schweren Niederschlag von *Baryumferrat*. Eine schöne rothe Lösung von *eisensaurem Kalk* erhält man auf Zusatz von etwas *Eisenchlorid* zu *Chlorkalk*. Auf der Bildung von Calciumferrat beruht auch die rothe Farbe, mit welcher sich manche Chlorkalksorten in Wasser lösen.

L. Pebal[2]) hat nähere Angaben über das *Kohlenstoffnickel* gemacht. Zur Darstellung des Rohnickels wurde Nickeloxydul in kurze cylindrische Stücke geformt und, in Zuckerkohle gebettet, in einem Porcellantiegel, welcher, mit Zuckerkohle umgeben, in einem gröfseren hessischen Tiegel stand, zwei Stunden lang im Coaksfeuer der Weifsgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigten sich die Nickeloxydulstücke in Klümpchen von geschmolzenem metallischem *Nickel* verwandelt, welche auf ihrer Oberfläche mit Plättchen von Graphit bedeckt waren. Dieselben wurden in einer aus gebranntem Kalk auf der Drehbank cylindrisch gebohrten Form, welche mit Zuckerkohle umgeben und in einen hessischen Tiegel gestellt wurde, zusammengeschmolzen. Nach dem Abdrehen der äufseren Schicht hatte die Stange schönen Metallglanz. Die Bruchfläche zeigte gröfste Aehnlichkeit mit dem Gufseisen. Der beim Auflösen sich entwickelnde Wasserstoff hatte ähnlichen Geruch, wie der beim Auflösen von Eisen oder Zink entwickelte. Die Zusammensetzung des Nickels war: 1,13 Proc. Graphit mit 0,14 Proc. Asche und 0,98 Proc. Kohlen-

[1]) Chem. News **54**, 43. — [2]) Annal. Chem. **233**, 160.

stoff, 0,28 Proc. gebundener Kohlenstoff, 0,20 Proc. Eisen. Um zu ermitteln, ob ähnlich wie beim Eisen das Verhältnifs zwischen dem chemisch gebundenen und graphitischen Kohlenstoff durch das mehr oder weniger rasche Abkühlen geändert wird, wurde der Rest der Nickelstange in einem kleinen englischen Graphittiegel, der ganz von Kohle umgeben in einem gröfseren Tiegel stand, geschmolzen und in eine eiserne Höllensteinform ausgegossen. Der Bruch des erhaltenen blanken Stängelchens zeigte eine lichtere Farbe und ein feineres Korn, als die ursprüngliche Stange; auch die beim Auflösen zurückbleibenden Graphitblättchen waren viel kleiner als früher. Die Menge des Graphits betrug 0,92 Proc. mit 0,14 Proc. Asche und 0,78 Proc. Kohle, chemisch gebundener Kohlenstoff 0,61 Proc. Am Nickel bleibt daher, wie am Eisen, beim raschen Erstarren mehr Kohlenstoff chemisch gebunden und wird weniger Graphit ausgeschieden, als beim langsamen Erkalten. Die Fähigkeit des *Nickels*, Kohlenstoff aufzunehmen, ist geringer als die des Eisens.

F. Kehrman [1]) hat eine neue Classe von *Verbindungen des Kobaltoxyds* dargestellt. Die Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminiums lösen sich bekanntlich leicht in wässeriger Oxalsäure und geben mit den Oxalaten der Alkali- und Erdalkalimetalle gut krystallisirende Doppelsalze, von denen die mit Kalium die allgemeine Formel $K_6M_2(C_2O_4)_6 . 6H_2O$ besitzen. Es schien daher nicht unwahrscheinlich, dafs auch Kobalt und Nickel unter geeigneten Bedingungen analoge Verbindungen bilden können. Es hat sich nun in der That gezeigt, dafs wenigstens das Kobaltoxyd eine Reihe gut krystallisirter, wenn auch unbeständiger Doppelsalze bilden kann. Das *Kalium-Kobaltioxalat*, $K_6Co_2(C_2O_4)_6 . 6H_2O$, bildet sich neben mehr oder weniger Oxydulsalz, wenn 1 Mol. frisch gefällten Kobaltoxydhydrats mit etwas mehr als 6 Mol. fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas fein gepulverter Oxalsäure und so viel Wasser vermischt wird, dafs ein dicker Brei entsteht, und dieses Gemisch 14 Tage bis 3 Wochen sich selbst überlassen wird. Man filtrirt die

[1]) Ber. 1886, 3101.

naltene tiefgrüne Lösung und versetzt dieselbe mit dem gleichen lumen Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse aus-lt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des kohols in möglichst wenig Wasser von 30° und läfst die fil-irte Lösung im Vacuum verdunsten, wobei man fast schwarze, rachtvoll ausgebildete, anscheinend monosymmetrische Krystalle, elche deutlichen Dichroismus (Dunkelblau und Smaragdgrün) eigen, erhält. Durch kalt gesättigte Kochsalzlösung werden Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in rächtigen Pyramidentetraëdern krystallisirende Tripelsalz, iso-orph mit dem auf gleichem Wege zu erhaltenden Chromoxyd-alz. Mit Chlorbaryum entsteht ein schwer lösliches, in grünen adeln ausfallendes *Baryumdoppelsalz*. Bei gewöhnlicher Tem-eratur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; eim Kochen tritt jedoch rasch Zersetzung unter Kohlensäure-ntwickelung ein. Kohlensaure und ätzende Alkalien fällen chwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte icht ein, beim Erhitzen bilden sich Kobaltammoniakverbindungen; chwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken schon in der älte reducirend.

G. Rousseau [1]) hatte früher [2]) im Zusammenschmelzen von anganchlorür mit einem alkalischen oder erdalkalischen Chlorid ine allgemeine Methode kennen gelehrt, um *Manganite* darzu-tellen. Bei Weifsgluth entstand derart ein *Calciummanganit*, $MnO_2 . 2CaO$, während bei einer etwas niederen Temperatur ein *Cal-ciumdimanganit*, $2MnO_2 . CaO$, sich bildete. Er schlofs daraus, dafs mit Erniedrigung der Temperatur das mit dem Kalk ver-bundene Manganhyperoxyd sich zu polymerisiren bestrebt sei. Es war zu erwarten, dafs bei noch niedrigeren Temperaturen diese Polymerisation zunehmen werde. In der That erhielt Er beim Erhitzen der Mischung von Manganchlorür und Calciumoxy-chlorid auf der Bunsen'schen Lampe während sechs Stunden nen Kranz von feinen schwarzen Nadeln, aus einem *Calcium-trimanganit*, $3MnO_2 . CaO$, bestehend. Es ist wahrscheinlich, dafs

[1]) Compt. rend. 102, 425, 616. — [2]) JB. f. 1884, 1913.

man bei einer noch niedrigeren Temperatur noch condensi
Producte erhalten wird, welche sich dem in der Kälte berei
Pentamanganit von Gorgeu[1]) nähern. Diese fortschreit
Polymerisation tritt jedoch nicht bei allen Manganiten ein.
jenigen des *Strontians* und *Baryts* verhalten sich ganz an
Erhitzt man eine Mischung von Chlorstrontium, Strontian
Chlormangan, so erhält man das *Strontiummanganit*, MnO_2.
Erhitzt man weniger stark, so entstehen feine schwarze Nadeln
Strontiumdimanganits, $2MnO_2 . SrO$. Erhitzt man dieselbe Misc
bei noch niedrigerer Temperatur, so erhält man wieder das nor
Manganit. Das Dimanganit des Strontians kann daher nur
schen etwa 1000 und 1100° bestehen, bei niedrigeren oder höh
Temperaturen zersetzt es sich und geht in Monomanganit
In ähnlicher Weise verhält sich auch das *Baryummang*
Bei hoher Temperatur (1100°) entsteht ausschliefslich das M
manganit, bei etwas niedrigerer neigt sich die Zusammenset
der Verbindung einem Dimanganit zu, erreicht gegen 1000
Maximum und bei noch niedrigerer Temperatur bildet sich wi
das Monomanganit zurück. Steigert man die Temperatur bis
Weifsglühhitze, so verschwinden die Manganite und wandeln
vollständig in Manganate um. Berücksichtigt man, dafs
Erhitzen des Gemenges von Chlorstrontium und Strontian
Manganchlorür zunächst Strontiummanganat entsteht, dafs
dieses beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoff und Manganit d
ciirt, bei Weifsgluth aber wieder in Manganat umwandelt
scheint die Zersetzung der erdalkalischen Manganate einen
zu durchlaufen. Nahezu Null bei dunkler Rothgluth, wird
selbe schon sehr bemerkbar in der Flamme eines Bunsen's
Brenners. Es entsteht ein Monomanganit. Bei einer Te
ratur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Silbers und
Kupfers liegt, erreicht die Dissociation ihr Maximum unter
dung eines Dimanganits, bei einer höheren Temperatur, zwis
dem Schmelzpunkte des Kupfers und des Goldes erscheint w
das Monomanganit und bei einer noch höheren Temperatur (

[1]) JB. f. 1862, 156.

m Baryt, 1600° beim Strontian) wird wieder das Manganat rückgebildet. Bei allen solchen Processen hat man zwei umkehrte Wirkungen zu unterscheiden. Einerseits zersetzt sich s Manganat fortschreitend unter der Wirkung der Wärme, und ldet das unter den Versuchsbedingungen beständige Manganit; idererseits sucht in Berührung mit Luft das Manganit sich umzuandeln in das Manganat, entsprechend dem *Princip der grössten rbeit.* Da diese beiden Vorgänge bei jeder Temperatur von r dunkeln Rothgluth bis zur Weifsgluth zugleich wirksam sind, resultirt daraus eine Reihe von *Gleichgewichtszuständen* zwihen dem Manganat, dem Manganit und dem atmosphärischen uerstoff. Bis zur Rothorangegluth überwiegt die *Dissociation* e chemische Wirkung, und man sieht daher eine beträchtliche enge des Manganits entstehen. Aber diese Zersetzung ist begrenzt ırch unaufhörliche Neubildung des Manganats. Es ist leicht, f experimentellem Wege diese Oxydation zu zeigen. Man aucht nur das Baryum- oder Strontiummanganit in an freier ıft geschmolzenes Chlorür oder Bromür des entsprechenden dalkalimetalls einzutragen und man wird bei jeder Tempetur die sofortige Bildung von Manganat wahrnehmen. Bei eifsgluth wird dagegen die chemische Wirkung vorherrschend. ıfs auch hierbei noch die Dissociation stattfindet, läfst sich chweisen, wenn man den Tiegel, nachdem beim Erhitzen an r Luft die Bildung von Manganat stattgefunden hat, bedeckt d so der Luft den Zutritt verwehrt. Man findet dann nach ıer halben Stunde mikroskopische Krystalle des Manganits, die h von den grünen Flocken des Manganats durch Abschlämmen nnen lassen. Die oben angeführte Anomalie ist daher nur e scheinbare. In Wirklichkeit wächst die Dissociationsspanng mit der *Temperatur* in Uebereinstimmung mit dem allgeinen Gesetze der endothermischen und umkehrbaren Processe. er bei Mitwirkung der Luft wird die Erscheinung maskirt rch das entgegengesetzte Spiel der chemischen Wirkung. rin liegt der Schlüssel der Umkehrung der Reactionen. Wähd die Gröfse der Dissociation regelmäfsig zunimmt, schreitet Aenderung der bei der Bildung des Manganats aus Manganit

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaft
Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solch
Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mang
nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der Wi
kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Mangan
verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf di
oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1] i
einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmil
in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5
getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpete
hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufige
Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitrat
zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, b
welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etw
vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mi
mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durc
kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarze
seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12 MnO_2 . Na_2$
bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzun
zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlo
natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen di
ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbon
oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. D
Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der b
kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u
Chroms. Die Verbindung $12 MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gren
zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa
melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist,
erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, b
den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekular
Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* he
vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei d
Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Mangan

[1] Compt. rend. 103, 261.

[ab]er schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. [U]m dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt [is]t, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, [w]ird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft rasch, und es ensteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist $5 MnO_2 . Na_2O$. Erhitzt man bei Weifsgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit, $12 MnO_2 . Na_2O$. Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus $5 MnO_2 . R_2O$ und $12 MnO_2 . R_2O$ bietet einiges Interesse. Sie zeigt, dafs die manganige Säure MnO_2 sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuhäufen vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult [1]) hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als $KHMnO_4$, d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läfst jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel $NaMnO_4 . 3 H_2O$ die einzig zulässige.

Nach T. Klobb [2]) können verschiedene *Metallpermanganate mit Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Uebermangansaures Silber-Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 805. — [2]) Compt. rend. 103, 384.

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaft
Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solch
Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mang
nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der Wi
kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Mangan
verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf di
oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1]) i
einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmilz
in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5
getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpete
hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufige
Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitrat
zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, b
welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etw
vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mi
mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durc
kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarze
seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12 MnO_2 . Na_2$
bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzun
zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlo
natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen di
ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbon
oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. D
Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der b
kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u
Chroms. Die Verbindung $12 MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gren
zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa
melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist,
erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, b
den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekular
Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* he
vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei d
Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Mangan

---

[1]) Compt. rend. 103, 261.

dampft ein, wobei Thalliumchlorid zurückbleibt, und versetzt die Lösung der Chloride mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, fällt mit etwas Schwefelnatrium und filtrirt die Schwefelmetalle ab, wobei das Austrium in Lösung bleibt. Läfst man diese Lösung bis zur Umwandlung von Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Theil des Austriums gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil bleibt in Lösung, und wird daraus nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt, was mehrmals wiederholt werden muſs. Auſserdem enthält dieser Niederschlag Kupfer, Blei und namentlich Zink, von welchem es am schwierigsten zu trennen zu sein scheint. Das neue Element giebt ebenso wenig wie das Zink ein Flammenspectrum, dagegen giebt es im Funken der Chloridlösung ein ausgezeichnetes Linienspectrum, von welchem besonders zwei Linien im Violett $\lambda = 416{,}5$ und 403 charakteristisch sind.

Nach einer Mittheilung von Lecoq de Boisbaudran[1]) ist das *Austrium* wahrscheinlich identisch mit dem *Gallium*. Die beiden von Linnemann (oben) näherungsweise gemessenen Streifen 403,0 und 416,5 fallen mit denen des Galliums 403,2 und 417,05 zusammen. Bei beiden ist der Streifen 417 der stärkste.

J. R. Strohecker[2]) will in den diluvialen *Thonen* von *Hainstadt* beträchtliche Mengen *Ceritoxyde*, *Yttererde*, *Beryllerde*, *Didym-*, *Lanthanoxyde* nachgewiesen haben, was von C. W. Blomstrand[3]) und Schertel[4]) als Irrthum zurückgewiesen wird.

G. St. Johnson[5]) vermuthet aus der alkalischen Reaction, welche das mit gebrannter Magnesia zusammengebrachte Wasser zeigt, und aus der Fällbarkeit dieses Waschwassers mit Schwefelsäure und phosphorsaurem Natron das Vorhandensein *seltener Erden* (?).

A. Pringle[6]) will in einem eisenhaltigen Gestein der untersilurischen Formation in der Grafschaft *Selkirk* am Tweedfluſs

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1436. — [2]) J. pr. Chem. [2] **33**, 132; Chem. News **53**, 136; **54**, 207; vergl. auch die Ceritoxyde in praktischer Anwendung J. pr. Chem. [2] 33, 260 und eine Entgegnung von Strohecker, Ber. 1886, 1889; Chem. News **54**, 7. — [3]) J. pr. Chem. [2] **33**, 483. — [4]) Ber. 1886, 1368. — [5]) Chem. News **54**, 88. — [6]) Chem. News **54**, 167.

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaft Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solch Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mang nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der Wi kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Mangan verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf di oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1] i einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmil in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5 getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpete hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufigen Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitrat zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, be welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etw vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mi mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durc kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarzen seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12\,MnO_2 . Na_2$ bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzun zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlo natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen di ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbon oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. D Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der b kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u Chroms. Die Verbindung $12\,MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gren zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist, erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, l den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekular Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* he vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei d Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Mangar

[1]) Compt. rend. 103, 261.

hitze, löst sich sehr wenig in reinem Wasser, ein wenig mehr in Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, noch mehr in heifser concentrirter Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff fällt aus ihrer Lösung ein hellgelbes Sulfid, welches sich in Alkalisulfiden löst und leicht beim Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt wird. Das Trioxyd wirkt wie eine Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verbindet es sich damit, weniger gut auf nassem Wege. Es bildet Doppelsalze mit den Alkalien und vielen Metalloxyden. Die meisten dieser Salze sind löslich und werden durch Mineralsäuren nicht zersetzt. Mit Chlorbaryum, Strontium-, Blei- und Quecksilbersalzen entstehen auch in der angesäuerten Lösung Niederschläge, von denen der Baryumniederschlag am vollständigsten gefällt wird; derselbe wird durch Kochen mit Natriumcarbonat nicht vollständig zersetzt, sondern mufs damit zusammengeschmolzen werden. Kurz, die Salze des Trioxyds gleichen grofsentheils denen der Schwefelsäure, sind jedoch noch beständiger als diese. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat oder -nitrat, wird das Trioxyd noch weiter, vielleicht zu einem Pentoxyd, oxydirt. Er glaubt noch weitere *neue Elemente* isolirt zu haben. Das eine ist dem Eisen sehr ähnlich, wird vom Magnet angezogen und bildet ein Monoxyd, ein Sesquioxyd und ein Trioxyd. Aus dem Sesquioxyd erhält man eine Art Berlinerblau. Ein anderes Metall, *Erebodium*, Eb = 95,4, ist so schwarz wie Kohle, und auch sein niederstes Oxyd ist dunkel gefärbt. Ein weiteres Metall, dafs Er bis jetzt nur als hellgraues Pulver erhalten konnte, nennt Er *Gadenium*. Sein Aequivalentgewicht ist 43,6; das Monoxyd ist roth und giebt weifse Salze; das Dioxyd crèmefarbig und giebt gelbe Salze. Ein *anderes Metall*, dessen Aequivalent noch nicht bestimmt werden konnte, gleicht dem Blei an Farbe und Weichheit, ist leicht schmelzbar und flüchtig und giebt gelbe und grüne Salze. Zuletzt erwähnt Er noch eines nicht metallischen oder halb metallischen Elements von rother Farbe, welchem Er den Namen *Hesperisium* (He = 45,2) beilegt.

Osmond[1]) hat eine Untersuchung über die beim Erhitzen

---

[1]) Compt. rend. **103**, 743.

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaf Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solch Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mang nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der W kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Manga verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf d oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1] i einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmil in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5 getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpet hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufige Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitra zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, b welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etw vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels m mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht dur kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarze seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12 MnO_2 . Na_2$ bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzu zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlo natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen di ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbon oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. D Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der b kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u Chroms. Die Verbindung $12 MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gre zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist, erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, l den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekula Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* h vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Manga

[1]) Compt. rend. 103, 261.

er schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. m dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt t, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, ird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft asch, und es ensteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist $5\,MnO_2 . Na_2O$. Erhitzt man bei Weifsgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit, $12\,MnO_2 . Na_2O$. Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus $5\,MnO_2 . R_2O$ und $12\,MnO_2 . R_2O$ bietet einiges Interesse. Sie zeigt, dafs die manganige Säure MnO_2 sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuhäufen vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult[1]) hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als $KHMnO_4$, d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läfst jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel $NaMnO_4 . 3\,H_2O$ die einzig zulässige.

Nach T. Klobb[2]) können verschiedene *Metallpermanganate mit Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Uebermangansaures Silber-Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

---

1) Bull. soc. chim. [2] 46, 805. — 2) Compt. rend. 103, 384.

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaf
Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solc
Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Man
nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der W
kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Manga
verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf
oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1])
einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schm
in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,
getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpe
hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufig
Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitr
zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte,
welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch et
vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels
mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht du
kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarz
seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12\,MnO_2$. Na
bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzu
zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chl
natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen d
ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbo
oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken.
Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der
kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u
Chroms. Die Verbindung $12\,MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gre
zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa
melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist,
erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren,
den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekula
Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit*
vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei
Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Manga

[1]) Compt. rend. **103**, 261.

ber schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. Um dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt ist, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, wird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft rasch, und es ensteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist $5 MnO_2 . Na_2O$. Erhitzt man bei Weifsgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit, $12 MnO_2 . Na_2O$. Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus $5 MnO_2 . R_2O$ und $12 MnO_2 . R_2O$ bietet einiges Interesse. Sie zeigt, dafs die manganige Säure MnO_2 sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuhäufen vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult[1]) hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als $KHMnO_4$, d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läfst jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel $NaMnO_4 . 3 H_2O$ die einzig zulässige.

Nach T. Klobb[2]) können verschiedene *Metallpermanganate mit Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Uebermangansaures Silber-Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 805. — [2]) Compt. rend. 103, 384.

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaft
Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solch
Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Mang
nats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der Wi
kung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Mangan
verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf di
oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er[1] i
einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmilz
in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5
getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpete
hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufigen
Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitrat
zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, be
welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etw
vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mi
mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durc
kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarze
seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12 MnO_2 . Na_2$
bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzun
zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlo
natriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen di
ser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbon
oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. D
Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der b
kannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens u
Chroms. Die Verbindung $12 MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Gren
zustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sa
melt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist,
erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, b
den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekular
Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* he
vorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei d
Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Mangan

[1]) Compt. rend. 103, 261.

aber schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. Um dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt ist, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, wird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft rasch, und es ensteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist $5 MnO_2 . Na_2O$. Erhitzt man bei Weifsgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit, $12 MnO_2 . Na_2O$. Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus $5 MnO_2 . R_2O$ und $12 MnO_2 . R_2O$ bietet einiges Interesse. Sie zeigt, dafs die manganige Säure MnO_2 sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuhäufen vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult[1]) hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als $KHMnO_4$, d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läfst jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel $NaMnO_4 . 3 H_2O$ die einzig zulässige.

Nach T. Klobb[2]) können verschiedene *Metallpermanganate mit Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Übermangansaures Silber-Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

[1]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 805. — [2]) Compt. rend. **103**, 384.

unlösliches Pulver verwandelt; esexplodirt unter dem Hammer. Behandelt man in gleicher Weise *Kupfer-*, *Cadmium-*, *Nickel-*, *Zink-* und *Magnesiumsalze*, so erhält man analoge Verbindungen. Die Kobaltsalze geben wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nur einen braunen Niederschlag. Mit *Luteokobaltchlorid* erhält man auf Zusatz von Kaliumpermanganat einen krystallinischen schwarzen Niederschlag, welcher aus heifsem Wasser in kleinen glänzenden Würfeln, Octaëdern oder Würfeloctaëdern krystallisirt. Wendet man einen Ueberschufs von Luteokobaltchlorid an, so entstehen hexagonale Blättchen von einem prächtigen Violett. Der neue Körper enthält noch Chlor.

Nach M. Hönig und E. Zatzek [1]) ist im Gegensatze zu den Angaben von Gläser [2]) die Oxydation des *thioschwefelsauren Natrons durch Chamäleonlösung* auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber in neutraler Lösung eine vollständige. Es geht dies daraus hervor, dafs das Filtrat nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum mit Bromwasser einen neuen Niederschlag giebt. Wahrscheinlich wird ein kleiner Theil nur zu Dithionsäure oxydirt, welche von der Chamäleonlösung in der Siedehitze nicht verändert wird. In ähnlicher Weise werden auch Glycerin und Alkohol nur in stark alkalischer Lösung durch Chamäleon vollständig oxydirt. Bezüglich der Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Permanganat in neutraler Lösung entstehenden Niederschlages, wofür Stingl und Morawski [3]) die Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ aufgestellt haben, machen Sie auf die Veränderlichkeit desselben durch Auswaschen aufmerksam.

Dagegen bemerkte M. Gläser [4]), dafs die Menge des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats beim Kochen mit verdünnter Permanganatlösung höchstens einige Procente betrage (1,98 bis 2,69 Proc.), bei überschüssigem Permanganat und längerem Kochen noch weiter herabgedrückt und bei Anwendung von concentrirterer Permanganatlösung eine vollständige werden könne. Was die constante Zusammensetzung des bei der Ein-

[1]) Monatsh. Chem. 7, 48. — [2]) JB. f. 1885, 520. — [3]) JB. f. 1878, 275. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 651.

wirkung des Permanganats entstandenen *Kaliummanganits*, $KH_3Mn_4O_{10}$, anbelangt, so hebt Er hervor, dafs sich Seine Angaben zwar nur auf das in neutraler Lösung bei Kochhitze entstandene beziehen, und dafs unter diesen Umständen der Mangangehalt des Niederschlages constant ca. 52 Proc. beträgt, was am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht.

E. Claassen [1]) hat beim Zusammenschmelzen eines vanadin- und manganhaltigen Eisenerzes mit dem sechsfachen Gewichte des Gemisches von gleichen Theilen Schwefel und Kaliumcarbonat eine viel Manganat enthaltende Schmelze erhalten, und schliefst daraus auf die Löslichkeit des *Schwefelmangans* in schmelzendem Kaliumsulfid.

O. T. Christensen [2]) hat in Fortsetzung Seiner [3]) Versuche über die *Chemie des Mangans* nachgewiesen, dafs die von Nicklès [4]) bei der Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd entstehende grüne Verbindung in Uebereinstimmung mit Versuchen von Pickering [5]) nicht Mangansuperchlorid, $MnCl_4$, wie Nicklés [4]) annahm, sondern *Mangansesquichlorid*, Mn_2Cl_6, ist. Auch durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Manganhyperoxyd bildet sich nicht Mangansuperfluorid, sondern auch nur *Mangansesquifluorid*, und das von Nicklès [6]) dargestellte *Doppelsalz* mit *Fluorkalium* ist nicht nach $2KF . MnF_4$, sondern nach $4KF . Mn_2F_6 . 2H_2O$ zusammengesetzt und entspricht demnach einer ganzen Reihe von Doppelsalzen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle, das Mangan durch Eisen, Chrom, Aluminium oder durch Platinmetalle ersetzt ist. Die unrichtige Formel von Nicklés erklärt sich daraus, dafs Dieser nicht das wirksame Fluor jodometrisch bestimmt hat, und dafs in der procentischen Berechnung die beiden Formeln nur wenig von einander abweichen. Das Uebersehen des Krystallwassers hat seinen Grund darin, dafs das Doppelsalz bei 100° noch kein Wasser abgiebt. Er hat das Doppelsalz nach verschiedenen Methoden, sowohl durch Auflösen

[1]) Am. Chem. J. 8, 436. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 41. — [3]) JB. f. 1885 u. ff. — [4]) JB. f. 1865, 225; f. 1866, 263. — [5]) JB. f. 1879, 265. — [6]) JB. f. 1867, 251; f. 1868, 229.

von Manganhyperoxyd in Flufssäure und Fällen mit Fluorkalium, als auch durch Schmelzen von Mangandioxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen der Schmelze dargestellt. Analog hat Er auch die *Doppelfluoride*, $4\,NaF\,.\,Mn_2F_6$ und $4\,NH_4F\,.\,Mn_2F_6$, welche beide wasserfrei sind, dargestellt. Alle drei Salze sind roth und werden durch Wasser vollständig zersetzt. Im Vergleich damit hat Er auch noch andere Salze dargestellt, welche zum Theil schon früher untersucht waren: *Eisenfluorid-Fluorkalium*, $4\,KF\,.\,Fe_2F_6\,.\,2\,H_2O$, entsteht durch Schmelzen von Eisenoxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen mit flufssäurehaltigem Wasser; *Chromidfluorkalium*, $6\,KF\,.\,Cr_2F_6$, auf analoge Weise; ein anderes Salz, $4\,KF\,.\,Cr_2F_6\,.\,2H_2O$, durch Fällen von Chromidfluorid in flufssaurer Lösung mit Fluorkalium. Ferner hat Er *Manganidfluorsilber*, $2\,AgF\,.\,Mn_2F_6\,.\,14\,H_2O$, und *Doppelsalze des Manganidfluorids mit Zink-, Kobalt- und Nickelfluorid* dargestellt, welche der Formel $2\,RF_2\,.\,Mn_2F_6\,.\,8\,H_2O$ entsprechen und sehr gut krystallisiren. Die erwähnten Doppelsalze sind den schon früher bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom analog, und damit ist auch die Analogie des Manganoxyds mit den erwähnten Sesquioxyden bestätigt. Er hat ferner, da das Atomgewicht des Mangans sehr genau bekannt ist, die leicht sehr rein darzustellende Verbindung $4\,NH_4F\,.\,Mn_2F_6$ benutzt, um das *Atomgewicht des Fluors* zu bestimmen. Als Mittel von vier Versuchen wurde gefunden für Wasserstoff = 1, F = 18,94, für O = 16, F = 19,00. Schliefslich hat Er noch das Verhalten der *Manganiddoppelfluoride* gegenüber dem elektrischen Strom untersucht. Bei der *Elektrolyse* der Lösung von Mn_2F_6 in Flufssäure bildet sich, wenn der positive Pol eine grofse Fläche bietet, stets eine reichliche Menge Uebermangansäure. Diese Reaction ist so scharf, dafs selbst minimale Mengen eines Mangansalzes, in Flufssäure gelöst und dem Strom ausgesetzt, fast augenblicklich die rothviolette Farbe der Uebermangansäure erkennen lassen. Beim Erhitzen der höheren Mangandoppelfluoride, besonders des Natriumdoppelsalzes im Platinrohr in reinem Sauerstoff oder Stickstoff, wird ein wenig einer Luftart (vielleicht *Fluor*) entwickelt, welche aus Jod- oder Bromkalium die Halogene frei

macht. Später wird das Platinrohr porös, die Verbrennungsproducte dringen ein und es tritt dann Fluorwasserstoff auf. Im wasserfreien Zustande werden die genannten Doppelfluoride nur wenig durch die Hitze angegriffen.

J. Beckenkamp [1]) hat die Elasticitätscoefficienten des *Chrom- und Eisenalauns* bestimmt.

	$E\perp:\infty 0\infty$	$E\perp:\infty 0$	$\frac{E\infty 0\infty}{E\infty 0}$
Chromalaun	1608	1771	0,90
Eisenalaun	—	1862	—

Martinon [2]) hat die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds auf die Oxyde des Chroms* näher untersucht. Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die *Chromsäure* hat bekanntlich die Bildung einer blauen Verbindung zur Folge, welche nach einiger Zeit, wenn eine Mineralsäure zugegen ist, sich in ein Chromoxydsalz verwandelt, indem sich gleichzeitig Sauerstoff entwickelt. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung $2\,CrO_3 + 4\,H_2O_2 + 3\,SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + O_7 + 7\,H_2O$. Es läfst sich ferner constatiren, dafs das Maximum der Blaufärbung eintritt, wenn 1 Mol. Chromsäure mit 2 Mol. Wasserstoffhyperoxyd gemengt wird. Die *Ueberchromsäure* wäre danach ein Additionsproduct $CrO_3 . 2\,H_2O_2$ [3]). Dasselbe ist blau in saurer, schmutzig roth in neutraler Lösung. Digerirt man daher die blaue ätherische Lösung mit schwach alkalisch gemachtem Wasser, oder mit solchem, das Calciumcarbonat suspendirt enthält, so entfärbt sich der Aether und das Wasser nimmt eine röthliche Färbung an, die bald verschwindet. Fügt man zu reiner Chromsäure- oder Kaliumdichromatlösung Wasserstoffhyperoxyd, so tritt diese Rothfärbung augenblicklich ein, dieselbe verschwindet jedoch rasch, es entwickelt sich Sauerstoff und es wird Chromsäure regenerirt. In saurer Lösung zersetzt sich das Additionsproduct langsam in Chromoxydsalz und Sauerstoff, in neutraler und besonders alkalischer Lösung rasch in Chromsäure oder Chromat.

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 419. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 862. — [3]) Im Original steht irrthümlich $Cr_2O_7H_4$.

Wirkt Wasserstoffhyperoxyd auf *Chromdioxyd*, CrO_2, ein, so bil sich in alkalischer Lösung ein Chromat ohne Entwickelung v Sauerstoff, in saurer Lösung entsteht ein Chromoxydsalz u Sauerstoff, indem zuerst das blaue Additionsproduct auftritt. I Chromdioxyd verhält sich somit genau wie eine Verbindung v Chromsäure mit Chromoxyd. Auf *Chromoxyd* wirkt in saur Lösung das Wasserstoffhyperoxyd nicht ein; in alkalischer bild sich sofort ein Chromat.

A. Stanley[1]) machte einige Angaben über die Eigenschaft des *Natriumdichromats*, $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$. Dasselbe krystallis in tiefrothen Prismen oder Tafeln des triklinen Systems v spec. Gew. 2,5206 bei 13°, ist zerfliefslich und löst sich in Wass unter Temperaturerniedrigung; das wasserfreie Dichromat d gegen unter Wärmeentwickelung. Wasser von gewöhnlich Temperatur löst ungefähr das gleiche Gewicht Salz. 100 Th Wasser lösen bei 0° 107,2, bei 15° 109,2, bei 30° 116,6, bei 8 142,8, bei 100° 162,8, bei 139° 209,7 Thle. Salz. Die concentri Lösung siedet bei 139°. Das Chromat ist nicht in Aeth etwas löslich in Alkohol. Das specifische Gewicht der Lösu ergiebt sich aus folgender Tabelle:

1 Proc.	1,007	20 Proc.	1,141	40 Proc.	1,280
5 „	1,035	25 „	1,171	45 „	1,313
10 „	1,071	30 „	1,208	50 „	1,343
15 „	1,105	35 „	1,245		

Das Salz ist sehr hygroskopisch; seine wasseranziehende Kr beträgt ungefähr $^1/_3$ von der des Chlorcalciums. Das wasserfr Dichromat schmilzt bei 320° zu einer dunkelrothen, durchsichtig Flüssigkeit, welche beim Erkalten in denselben Formen ersta wie das aus wässeriger Lösung abgeschiedene wasserhaltige S Bei wenig höherer Temperatur zersetzt es sich in neutrales S und Chromoxyd; bei 400° beginnt die Entwickelung von Sau stoff, welche bei Dunkelrothgluth heftig wird. Beim Krysta siren aus einer wässerigen Chromsäurelösung scheiden sich dunk

---

[1]) Chem. News 54, 194.

Krystalle von *Natriumtrichromat*, $Na_2Cr_3O_{10}$, ab. Dieselsind sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Versetzt die Dichromatlösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, hält man ein braunes, mikrokrystallinisches Pulver einer dung von *Natriumchromat mit einem basischen Kupfer-t.* Beim Sättigen mit Magnesia erhält man das *Natrium-mchromat* in gelben vierseitigen Prismen.

Recoura [1]) hat die isomeren Zustände des *Chromsesqui-s auf thermochemischem* Wege festzustellen versucht. Das *Chromchlorid* erhält man leicht im krystallisirten Zustande, man seine gesättigte wässerige Lösung mit Salzsäuregas Es scheiden sich smaragdgrüne Krystalle aus, die man er porösen Unterlage über Schwefelsäure trocknet und die ich 13 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht in Wasser; 100 Thle. desselben lösen ungefähr 130 Thle. Die *Lösungswärme* ist so unbedeutend (0,04 cal.), dafs sie lässigt werden kann. Die Lösungen geben ein *Absorptions-m*, das in einem einzigen grünen Streifen besteht. Die e einer Kerze, durch diese Lösung betrachtet, erscheint mmen grün. Es ist dies ein wichtiges Charakteristicum, s die Aenderung der Lösungen zu beurtheilen gestattet. läfst man eine solche Lösung sich selbst, so ändert sich lich ihre Farbe, das Grün wird dunkler und nach etwa gen ist die Lösung blauviolett geworden. Eine Kerzen-e erscheint jetzt rothviolett, der grüne Streifen des Absorp-ectrums ist von einem mehr oder weniger intensiven rothen n begleitet. Die Umwandlung der grünen in violette gen kann sofort und vollständig bewirkt werden, wenn man rüne Lösung mit einer äquivalenten Menge Natron fällt ann sofort mit einer äquivalenten Menge Salzsäure wieder Die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich auf calori-chem Wege feststellen. Man löst das krystallisirte Chlorid sser, fällt unmittelbar mit 3 Aeq. Natronhydrat und löst das gefällte Chromhydroxyd mit 3 Aeq. Salzsäure. Man

[1]) Compt. rend. 102, 515.

erhält auf diese Weise eine violette Lösung, mit welcher man die beiden vorhergehenden Operationen wiederholt. Folgendes waren die Resultate:

1. $CrCl_3$ grün gelöst + 3 NaOH gelöst
= 3 NaCl gelöst + $Cr(OH)_3$ gefällt 31,5 cal
2. $Cr(OH)_3$ gefällt + 3 HCl gelöst
= $CrCl_3$ blau gelöst . . . . 20,7 „
3. $CrCl_3$ blau gelöst + 3 NaOH gelöst
= 3 NaCl gelöst + $Cr(OH)_3$ gefällt 22,2 „
4. $Cr(OH)_3$ gefällt + 3 HCl gelöst
= $CrCl_3$ blau gelöst . . . . 20,4 „

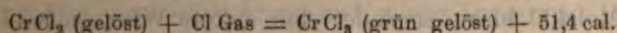
Die Summe der bei den beiden ersten Reactionen frei werdenden Wärme, abzüglich des Dreifachen der Lösungswärme des NaOH in HCl (3 × 14,25 = 42,75) giebt die Wärmemenge, die bei der Umwandlung der grünen Lösung in die blaue entwickelt worden ist, somit 9,4 cal. Die weiteren Versuche 2, 3 und 4 zeigen, dafs die violette Lösung ein definitiver Zustand ist, und dafs die *Neutralisationswärme* des *Chromhydroxyds* sowie der Salzsäure 20,7 = 3 × 6,9 beträgt, welche auch schon nach anderen Methoden festgestellt worden ist. Sättigt man eine ältere Lösung des *Chromchlorids* mit Natronhydrat, so erhält man nur eine Wärmeentbindung von + 22,0 cal., ein Beweis, dafs hier der Uebergang in die blaue Lösung schon gröfstentheils stattgefunden hat. — Derselbe [1]) hat auch das der violetten Lösung zu Grunde liegende *Chromchlorid* im festen Zustande dargestellt. Wenn man eine passend verdünnte (gleiches Gewicht grünes Chlorid und Wasser) Chromchloridlösung einige Minuten auf 80° erwärmt und hierauf bei 100° mit Salzsäuregas behandelt, so erhält man einen grauen, pulverigen Niederschlag, welchen man sofort von der Lösung trennt und auf einer porösen Platte trocknet. Die Zusammensetzung dieses grauen Chromchlorids ist dieselbe, wie die des grünen; es enthält auch 13 Aeq. Krystallwasser. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und giebt sofort eine blauviolette Lösung, welche mit der aus der grünen Lösung er-

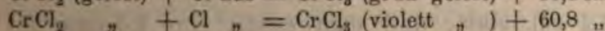
---

[1]) Compt. rend. 102, 548.

haltenen identisch ist. Der blauviolette Zustand entspricht daher einer besonderen *isomeren Modification* des Chromchlorids. Während das grüne Chlorid sich mit kaum merkbarer Wärmeentwickelung in Wasser löst, ist die *Wärmemenge* bei dem grauen Hydrat sehr beträchtlich, + 12,02 cal. Der Uebergang der grünen Lösung in die blaue vollzieht sich unter einer Wämeentbindung von + 9,4 cal., der Uebergang des festen grünen Chlorids in das feste graue würde im Gegentheil eine Wärmeabsorption von — 2,66 cal. beanspruchen. Die Reaction ist daher eine umkehrbare. Während die blaue Lösung der stabile Zustand einer verdünnten Lösung des Chromchlorids ist, ist das grüne Chlorid der stabile Zustand der festen oder einer sehr concentrirten Lösung desselben. Löst man das wasserfreie Chromchlorid unter Zusatz von etwas Chromchlorür, so erhält man eine grüne Lösung, aus welcher sich das feste grüne Chlorid abscheiden läfst. Die beim Neutralisiren einer solchen Lösung mit Natronhydrat erhaltene Wärmemenge ist 26,2 cal., sie ist daher etwas niedriger als die des krystallisirten grünen Chlorids, und es ist dieser Unterschied ohne Zweifel auf den eigenthümlichen Vorgang der Lösung des wasserfreien Chlorids mit Hülfe des Chromchlorürs zurückzuführen.

Derselbe[1]) hat die Umwandlung des *Chromchlorürs* in *Chromchlorid*, sowie die verschiedenen Molekularzustände des *Chromoxyds* noch näher untersucht. Die auf indirectem Wege ermittelte *Verbindungswärme* von 1 Atom Cl mit Chromchlorür, $CrCl_2$, beide im festen Zustande, beträgt + 39,4 cal. Im gelösten Zustande findet eine noch beträchtlichere Wärmeentwickelung statt:

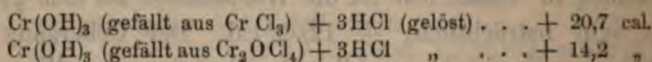

$CrCl_2$ (gelöst) + Cl Gas = $CrCl_3$ (grün gelöst) + 51,4 cal.


$CrCl_2$ „ + Cl „ = $CrCl_3$ (violett „) + 60,8 „

Seine Versuche ergaben ferner, dafs das aus Chromsesquichlorid durch Natronhydrat gefällte *Chromhydroxyd* verschieden ist von dem, welches sich aus dem bei der Oxydation des Chromchlorürs entstehenden Oxychlorid Cr_2OCl_4 erhalten läfst. Dieser

[1]) Compt. rend. 102, 865.

Unterschied ergiebt sich aus der unmittelbar nach der Fällung ermittelten verschiedenen *Lösungswärme* in Salzsäure. Dieselbe beträgt für


$Cr(OH)_3$ (gefällt aus $Cr\,Cl_3$) + 3HCl (gelöst) . . . + 20,7 cal.
$Cr(OH)_3$ (gefällt aus Cr_2OCl_4) + 3HCl „ . . . + 14,2 „

Dieser Unterschied besteht ferner in der eigenthümlichen Thatsache, daſs sich das erstere mit 3 HCl, das letztere nur mit 2 HCl verbindet, denn beim Lösen des letzteren Oxyds in nur 2 HCl wird fast dieselbe Wärme (+ 14,1 cal.) entwickelt, wie mit 3 HCl. Um diese Hydroxyde des Chroms in einen identischen Zustand überzuführen, lieſs Er überschüssiges Natron darauf einwirken. 9 Mol. NaOH genügen, um das aus dem Sesquichlorid erhaltene Hydroxyd wieder zu lösen. Neutralisirt man nun das Natron durch Salzsäure, so wird Chromhydroxyd wieder gefällt, aber in einer neuen Modification, die beim Lösen in Salzsäure noch weniger Wärme entwickelt: $Cr(OH)_3$ + 3HCl gelöst . . . 9,9 cal. Das aus dem Oxychlorid abgeschiedene Hydroxyd bedarf nur 3 Mol. Natronhydrat, um es zu lösen und in denselben Endzustand wie das vorhergehende überzuführen. Dieses so modificirte Chromhydroxyd verbindet sich von nun an nur noch mit 2 Mol. Salzsäure. Nach diesen Beobachtungen giebt es drei verschiedene Modificationen des *Chromhydroxyds*. Die eine erhält man aus einem der beiden isomeren Chromchloride durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natronhydrat. Sie ist dadurch charakterisirt, daſs sie sich mit 3 Mol. HCl verbindet. Behandelt man sie unmittelbar nach der Fällung mit nur 2 Mol. HCl, so wird nur eine Wärme von + 12,5 cal. entwickelt; setzt man noch ein drittes Molekül hinzu, so findet eine weitere Wärmeentwickelung von + 8,2 cal. statt, und man erhält eine Lösung des blauvioletten Chlorids. Es scheint danach, als ob den beiden isomeren Zuständen des Chromchlorids nur ein einziges Oxyd entspräche. Ein anderes Hydroxyd wird auf die gleiche Weise aus dem durch Oxydation des Chromchlorürs gebildeten Chromoxychlorid gefällt. Dasselbe verbindet sich nur mit 2 Mol. HCl unter Entwickelung von + 14,1 cal. Ein drittes Molekül verursacht keine bemerkbare

Wärmeentwickelung mehr. Man erhält eine grüne Lösung. Eine dritte, die stabilste Modification des Hydroxyds, wird aus der alkalischen Lösung des Chromoxyds durch Säure gefällt, verbindet sich auch nur mit 2 Mol. Salzsäure unter Entbindung von + 10 cal. und entwickelt mit einem dritten Molekül keine weitere Wärme mehr. Die beiden ersten Modificationen sind unbeständig und scheinen sich beim Stehen allmählich in die letztere umzuwandeln.

In einer späteren Mittheilung theilte Er[1]) noch Versuche mit, welche die directere *Umwandlung des Chromchlorürs in das Chlorid* bezweckten, um zu erfahren, welches Chlorid hierbei erhalten wird. Bei dem einen Verfahren bestand die Reaction darin, daſs er das Chromchlorür oxydirte und das erhaltene Oxychlorid mit Salzsäure in das Sesquichlorid verwandelte. In den verdünnten Lösungen, wie sie zu Wärmemessungen dienen, bildet sich kein Sesquichlorid; das Oxychlorid und die Säure wirken nicht merkbar aufeinander. In concentrirten oder sehr salzsäurereichen Lösungen findet dagegen die Umwandlung leicht statt. Oxydirt man daher eine mit Chromchlorür gesättigte Lösung mit Luft und leitet einen Strom von Chlorwasserstoff hindurch, so fällt ein graublaues Pulver des schon beschriebenen Chlorids, $Cr_2Cl_6 . 13H_2O$, heraus. Nimmt man dagegen eine schon vorher mit rauchender Salzsäure vermischte Lösung des Chlorürs und oxydirt dann, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, und beim Einleiten von Salzsäuregas wird die grüne Modification des Chromchlorids, $Cr_2Cl_6 . 13H_2O$, abgeschieden. Leitet man in die wässerige Lösung des krystallisirten Chromchlorids einen Strom Salzsäuregas, so fällt zuerst ein Theil des gelösten Chlorids heraus, bei längerem Einleiten wird die Lösung braun und zuletzt braunroth. Die nach den beiden vorhergehenden Reactionen gebildeten Sesquichloride zeigen in Lösung die Eigenthümlichkeit, daſs sie sich durch Salzsäure fast augenblicklich in eine braune Flüssigkeit umwandeln lassen. Diese braune Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, fort grün. Sie enthält ein *Chorhydrat des Chromsesqui-*

---

1) Compt. rend. 102, 921.

chlorids, das noch nicht isolirt werden konnte. Behandelt man die braune Lösung mit Aether, so entsteht ein grüner Niederschlag, der auf $1 CrCl_3$ mehr als $2 HCl$ enthält. Ein drittes Verfahren zur Ueberführung des Chromchlorürs in Chlorid, das Er untersuchte, bestand in der Einwirkung des Chlors auf das Chlorür. Er erhielt dabei eine grüne Lösung, welche durch ihren schwachen Dichroismus, sowie durch die beim Neutralisiren auftretende Wärmemenge erkennen läfst, dafs sie sich auf dem Wege der Umwandlung befindet. Operirt man mit einer concentrirten Lösung derart, dafs man auf festes Chromchlorür, das mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge versetzt ist, Chlorgas einwirken läfst, so erhält man eine grüne Flüssigkeit mit schwachem Dichroismus, aus welcher sich beim Einleiten von Salzsäure das grüne Chlorid, $Cr_2Cl_6 . 13 H_2O$, fällen läfst. Alle diese Erscheinungen sind aber genau dieselben, wie Er sie beim Lösen des wasserfreien Chromchlorids unter Mitwirkung von etwas Chromchlorür beobachtet hat, und Er schliefst daraus, dafs die Hypothese von Löwel über die Wirkung des Chromchlorürs oder eines anderen Chromosalzes oder sonst kräftigen Reductionsmittels die richtige sei. Diese Wirkung besteht darin, dafs dem Chromchlorid ein Theil seines Chlors entzogen wird, das sich mit dem Chromchlorür zu gelöstem Chromchlorid verbindet, während gleichzeitig wieder genau dieselbe Menge Chromchlorür erzeugt wird, welche zum Lösen einer weiteren Menge von Chromchlorid erforderlich ist.

A. C. Oudemans[1]) hat die Zersetzung des *chlorchromsauren und fluorchromsauren Kaliums* durch die Hitze untersucht und nachgewiesen, dafs das Kaliumchlorochromat in geschlossenen Gefäfsen sich entsprechend der Gleichung $4 CrO_3ClK = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2 KCl + Cl_2 + O_2$ zersetzt, und nicht, wie Streng[2]) und Gentele[3]) annehmen, alles Chlor verliert. Erhitzt man das Chlorochromat im offenen Porcellantiegel, so treten je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene secundäre Erscheinungen hinzu, welche

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 111. — [2]) JB. f. 1864, 233. — [3]) Wagner's JB. f. 1861, 177.

das Endresultat verändern. Solche sind: die Verflüchtigung des Chlorkaliums; die Zersetzung des Dichromats in neutrales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff; die Bildung von neutralem Chromat durch die gegenseitige Einwirkung des Chlorkaliums, des Chromoxyds, des Luftsauerstoffs und des bei der Verbrennung des Heizgases entstehenden Wasserdampfes. Die Zersetzung des Kaliumfluorchromats, CrO_3FK, erfolgt in ganz analoger Weise, wie es schon Streng angegeben, und man hat wahrscheinlich dadurch ein Mittel, um sich freies *Fluor* zu verschaffen.

V. Oliveri[1]) hat durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 60 g Kaliumdichromat und 30 g Flufsspath mit 100 g rauchender Schwefelsäure in einer Platinretorte, sowie Hindurchleiten der sich bildenden Dämpfe durch eine mittelst Kältemischung abgekühlte Platinröhre eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die aus *Chromoxyfluorid* (Fluorchromsäure), CrO_2F_2, bestand, welches die analoge Zusammensetzung mit dem auf ähnliche Weise erhaltenen Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2, besitzt. Leitet man die Dämpfe der *Fluorchromsäure über Toluol*, so erhält man eine braunschwarze Masse, welche nach der von Etard[2]) für das Einwirkungsproduct der Chlorchromsäure auf *Toluol* ausgesprochenen Ansicht die Zusammensetzung $C_6H_5CH(OCrF_2OH)_2$ besitzen und beim Behandeln mit Wasser in Fluorwasserstoff, Chromdioxyd und Benzaldehyd zerfallen wird. Thatsächlich läfst sich auch beim Behandeln des schwarzen Products mit Wasser das Auftreten eines Bittermandelgeruchs nachweisen, und durch die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali die Gegenwart des Benzaldehyds feststellen.

S. Rideal[3]) hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Chromoxychlorid* näher untersucht und gefunden, dafs das erhaltene Product keinen Stickstoff enthält, und daher wesentlich abweicht von dem aus Chromchlorid und Ammoniak erhaltenen, welches nach Schrötter[4]) aus einem *Chromnitrid*, Cr_3N_4, besteht. Die Reaction zwischen dem Ammoniak und Chromoxychlorid findet

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 218. — [2]) JB. f. 1878, 319; f. 1881, 234. — [3]) Chem. News 49, 367. — [4]) Ann. Chem. 37, 148.

im Wesentlichen nach folgender Gleichung statt: $3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + CrO_3.Cr_2O_3 + N_2$. Dabei entsteht also auch freier Stickstoff. Das grünlichbraune, nicht flüchtige Zersetzungsproduct giebt beim Kochen eine gelbe Lösung, aus welcher Ammoniak braunes chromsaures Chromoxyd fällt, während ein Rückstand von Chromoxyd hinterbleibt[1]).

K. Kraut[2]) stellt *Chromammoniakverbindungen* in der *Vorlesung* dar, indem Er in einem Erlenmeyer'schen Kolben 30 g Zinkblech mit 20 g Kaliumdichromat zusammenbringt, den Kolben mit einem Kork verschliefst, durch welchen ein Hahntrichter, eine kurze, rechtwinkelig gebogene und eine zweischenkelige Glasröhre hindurchgehen, deren einer Schenkel bis auf den Boden des Kolbens hinabreicht. Man läfst nun durch den Trichter concentrirte Salzsäure hinabfliefsen, treibt die bald reducirte blaue Chromchlorürlösung durch Verschliefsen der kurzen Knieröhre mit dem Finger in eiskaltes, mit Salmiak gesättigtes Ammoniakwasser und bringt dieselbe durch heftiges Schütteln mit Luft in Berührung. Die vorher dunkelblaue Lösung nimmt eine blutrothe Farbe an und scheidet reichliche Mengen von *Rhodochromchlorid* aus.

G. v. Knorre[3]) versuchte durch Darstellung von *Doppelsalzen der Wolframsäure* eine bestimmte Entscheidung darüber zu erhalten, ob die sauren Wolframate (Parawolframate) das Verhältnifs von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 enthalten. *Ammonium-Natriumparawolframat*, $Na_2O.(NH_4)_2O.7WO_3.9H_2O$, erhielt Er wie Lotz[4]) bei der Umsetzung von 1 Mol. Natriumparawolframat ($Na_6W_7O_{24}.16H_2O$) mit 2 Mol. Chlorammonium in perlmutterglänzenden weifsen Schuppen. Ein zweites Doppelsalz erhielt Er ebenfalls auf die von Lotz[4]) angegebene Weise durch Eintragen einer siedenden Lösung von Natriumwolframat ($Na_2WO_4.2H_2O$) in 4 Mol. Chlorammonium. Unter starker Ammoniakentwickelung scheiden sich perlmutterglänzende Schuppen ab, welche die Zusammensetzung $Na_2O.4(NH_4)_2O.12WO_3.13H_2O$

[1]) Vergl. Ufer, JB. f. 1859, 174. — [2]) Chem. Zeitg. 54, 820; Ber. (Ausz.) 1886, 669. — [3]) Ber. 1886, 819; vergl. JB. für 1885, 525. — [4]) JB. f. 1854, 338.

sitzen [1]). *Zink-Natriumparawolframat.* Beim Eintragen einer denden Lösung von Natriumparawolframat in eine gleichfalls dende Lösung von Zinksulfat erhält man ein in weifsen ädelchen krystallisirendes Doppelsalz, $Na_2O, 2ZnO . 7WO_3 15H_2O$, elches einem schon von Lotz [2]) beschriebenen Zinkammonium-rawolframat entspricht. Erhitzt man die Lösungen nicht bis r Siedehitze, sondern nur auf etwa 60°, so erhält man ein asserreicheres Salz, $Na_2O . 2ZnO . 7WO_3 . 21H_2O$. *Cadmium-atriumparawolframat* $Na_2O . 2CdO . 7WO_3 . 18H_2O$ bildet sich eim Vermischen gleicher Moleküle Natriumparawolframat und admiumsulfat als weifser, krystallinischer, in kaltem Wasser hwer löslicher Niederschlag. *Magnesiumparawolframat*, $3Mg_2O$. $WO_3 . 24H_2O$, erhält man beim Vermischen von Natriumpara-olframat mit mehr als 3 Mol. Magnesiumsulfat und starkem Ab-ampfen als ein krystallinisches, weifses, undurchsichtiges Salz, in altem Wasser schwer, in siedendem in nicht unbeträchtlicher enge löslich. *Magnesium-Natriumparawolframat.* Die auf 70° rwärmte Lösung gleicher Moleküle Natriumwolframat und Mag-esiumsulfat scheidet beim Krystallisiren zuerst nur mit wenig agnesia verunreinigtes Natriumparawolframat ab. Die darauf usgeschiedene weifse Krystallmasse besitzt die Zusammensetzung $a_6W_7O_{24} . Mg_3W_7O_{24} . 33H_2O$. *Mangan-Natriumparawolframat* cheidet sich beim Vermischen der 70° warmen Lösungen von atriumparawolframat mit Mangansulfat als weifses bis schwach elblich gefärbtes, krystallinisches Salz aus, welches annähernd ie Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} . Mn_3W_7O_{24} . 36H_2O$ besitzt. *upfer-Natriumparawolframat*, auf analoge Weise erhalten, ist n grünlicher, krystallinischer Niederschlag von der annäherungs-eisen Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} . Cu_3W_7O_{24} . 32H_2O$. Wendet an einen Ueberschufs von Kupfervitriol an, so erhält man einen ellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von *Kupferpara-olframat*, $3CuO . 7WO_3 . 19H_2O$. Aus diesen Untersuchungen rgiebt sich kein Anhalt, ob das Verhältnifs von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 das richtigere ist. Die Doppelsalze mit

[1]) Vergl. Gibbs, JB. f. 1885, 530. — [2]) JB. f. 1854, 338.

dem Basenverhältnifs 1 : 2 würden für die Formel $3 R_2O . 7 WO_3$, diejenigen mit dem Verhältnifs 1 : 4 und 2 : 3 für die Formel $5 R_2O . 12 WO_3$ sprechen. Vielleicht existiren in der That zwei Modificationen der *Parawolframate*, welchen die beiden obigen Formeln zukommen.

E. Corleis[1]) hat die *Schwefelverbindungen des Wolframs* genauer untersucht, und eine vollständige Analogie mit dem Molybdän[2]) constatirt. *Kaliummonosulfowolframat*, $WO_3SK_2 . H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr concentrirte Lösung von normalem Kaliumwolframat, wenn man nach Eintreten der gelben Trübung die Lösung im Vacuum einengt, oder besser, dieselbe mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol vermischt. In der Ruhe bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten und aus der unteren scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallbüschel ab, welche mit der Saugpumpe trocken gesogen werden. Farblose Krystalle, welche an feuchter Luft sofort zerfliefsen. Die farblose, wässerige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure citronengelb gefärbt und nach einiger Zeit bläulichweifs gefällt. Zinksulfatlösung fällt einen weifsen Niederschlag, welcher zum Unterschied von dem reinen Zinkwolframat in Salzsäure löslich ist. — *Ammoniumdisulfowolframat*, $WO_2S_2(NH_4)_2$, scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumwolframat in citronengelben prismatischen Krystallen aus. Nach Kalkovsky sind die Krystalle asymmetrisch; $a : \breve{b} : c$ (approximativ) 0,7603 : 1 : 0,3392; $\gamma = 87^0 50'$. Beobachtete Formen $\infty P',$, $\infty ;P$, $2;\bar{P}'_2$. Gleich gut und ziemlich vollkommen nach $,\breve{P}'\infty$ und nach $2'\breve{P},\infty$ spaltbar. *Kaliumtrisulfowolframat*, $WOS_3K_2 . H_2O$, bildet sich beim längeren Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine weniger concentrirte Lösung von Kaliumwolframat und scheidet sich beim Einengen oder Vermischen mit Alkohol in citronengelben, quadratischen Tafeln ab. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, zerfliefsen an feuchter und verwittern an trockener Luft. Zinksulfatlösung giebt damit einen citronengelben Niederschlag. Es ist wahrschein-

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 244 bis 270. — [2]) JB. f. 1884, 414.

identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Doppelsalz Kaliumsulfowolframat mit Kaliumwolframat. *Normales Ammosulfowolframat*, WS_4NH_4, entsteht, wenn man eine noch inntere Lösung von Ammoniumwolframat (10 g WO_4H_2 und ccm Ammoniak von 0,94 spec. Gew.) mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff behandelt, und die Flüssigkeit in einem gefüllten und geschlossenen Gefäſs der Krystallisation über-. Es sind orangegelbe, nach Vater[1]) rhombische Krystalle; $c = 0,7783:1:0,5675$. Formen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \check{P} \infty$, P, $\check{P} \infty$ sehr selten untergeordnet ∞P und $\infty \check{P} 2$, isomorph mit Ammoniumsulfobdat. Es ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, zersich dagegen leicht an feuchter Luft und ist leicht löslich in ser, noch leichter in Ammoniak. Im Kohlensäurestrom get, entsteht *Wolframdisulfid*, WS_2, das beim starken Glühen Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Ueberschichtet die Lösung des Ammoniumsulfowolframats mit einem Geh von Alkohol und Aether und versetzt hierauf mit Salze, so wird kein Wolframtrisulfid gefällt, sondern die ätherische ng färbt sich tief braunroth, während die wässerige Schicht und farblos erscheint. Die ätherische Lösung hinterläſst ch beim Verdunsten in einer Kohlensäureatmosphäre keine bindung von constanter Zusammensetzung. Reines *Wolframlfid*, WS_3, erhält man, wenn man die Lösung des Sulforamats mit Salzsäure im Ueberschuſs versetzt und den entdenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. Wolframtrisulfid ist ein chokoladebraunes Pulver und eine lich starke Sulfosäure, welche sich in Alkalicarbonat unter Entelung von Kohlensäure löst. *Neutrales Kaliumsulfowolframat*, K_2, erhält man am leichtesten durch Umsetzung des Ammons mit Kaliumsulfhydrat, indem man die beiden Lösungen e Zeit erwärmt. Kocht man so lange, bis kein Ammoniak entweicht, so scheidet sich parawolframsaures Kalium aus. rystallisirt nach Kalnoky rhombisch, isomorph mit dem Amumsalz ($a:b:c = 0,7495:1:0,5665$) sowie prismatisch nadel-

[1]) JB. f. 1885, 275.

förmig. Vorherrschende Formen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$, vereinzelt P, ∞P und $\infty \breve{P} 2$. — *Normales Natriumsulfowolframat*, WS_4Na_2. Durch Einengen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Natriumwolframat läfst es sich nicht erhalten. Dagegen bilden sich durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Natriumsulfhydrat an der Luft zerfliefsliche Krystalle, welche jedoch immer mehr oder weniger Ammoniumsulfowolframat in isomorpher Mischung enthalten. Die Formen des Natriumsalzes sind ähnlich, wie die der beiden anderen Salze, konnten jedoch wegen der Zerfliefslichkeit der Krystalle nicht gemessen werden. Zur Unterscheidung der *Sulfowolframate* von den *Oxysulfowolframaten* dienen folgende Reactionen. Ueberschichtet man eine Lösung eines Sulfowolframats mit Aether-Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, so wird die ätherische Lösung dunkelbraun gefärbt, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint. Oxysulfowolframate geben bei ähnlicher Behandlung auch eine mehr oder weniger intensiv gefärbte, ätherische Lösung, während in der wässerigen Schicht eine Trübung eintritt. Zur Unterscheidung der verschiedenen *Sulfowolframate* dient eine Zinksulfatlösung. Durch diese werden die normalen Sulfowolframate nicht getrübt; in der Lösung des Trisulfowolframats tritt bald eine citrongelbe Trübung und nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag ein, welcher sich zuerst mit rothbrauner Farbe in Salzsäure löst, bald jedoch eine dunkelgraublaue Fällung erzeugt. Die Lösung des Disulfowolframats wird sofort hellgelb gefällt. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit vorübergehend klar, doch scheidet sich bald ein schmutzigblauer Niederschlag ab. Monosulfowolframate geben sofort einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. In der salzsauren Lösung entsteht jedoch bald eine weifse, einen Stich ins Bläuliche erhaltende Fällung.

G. Linck[1]) hat das *borwolframsaure Cadmium*[2]) krystallographisch untersucht. Aus der concentrirten Lösung des Salzes krystallisiren nach einander zwei Salze, zuerst hellgelblich gefärbte tafelförmige, später braungelbe, mehr prismatische Kry-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 442. — [2]) JB. f. 1881, 289.

Beide haben annähernd dieselbe Zusammensetzung: ${}_3 . 2CdO . B_2O_3 . 6H_2O . 12H_2O$; die heller gefärbten Krystalle ionosymmetrisch: $a:b:c = 1,3321:1:1,1383$; $\beta = 57^0 47'$; ·htete Formen $0P$, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$, $P \infty$, $P \infty$, $6P \infty$. Die ·r gefärbten Krystalle sind asymmetrisch $a:b:c = 0,6261:$ ·98; $\alpha = 114^0 56'$, $\beta = 92^0 42'$, $\gamma = 94^0 57'$; beobachtete ·n $0P$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty {}'\breve{P}{}^5/_4$, $\infty P'$, P, ${}^{19}/_{20} P'$. Das letztere ·erwittert sehr leicht.

. Krüss und H. Solereder[1]) haben die Reducirbarkeit ·*nischer Sulfosalze* durch Wasserstoff näher untersucht, ·er bis jetzt noch verhältnifsmäfsig wenige Versuche vor· Reduction des *normalen Kaliumsulfomolybdats*, K_2MoS_4. ·gewogene Substanz wurde im Porcellanschiffchen und einer · schmelzbaren Verbrennungsröhre in einem langsamen · von reinem und trockenem Wasserstoff 75 Stunden erhitzt. ·erlauf der Reduction war ein continuirlicher. Es ergab ·afs weder ein *Sulfomolybdat* noch eine Verbindung K_2MoS_2 ·ht, sondern dafs die Reduction continuirlich weiter geht, ·afs es nur eine Frage der Zeit ist, bis die Reduction zu ·dän und Schwefelkalium eine vollständige ist. Die Reduc·es *Ammoniumdisulfomolybdats*, $(NH_4)_2MoO_2S_2$, zu dessen ·llung man am besten 10 g käufliches Ammoniummolybdat ·cm Wasser und 40 ccm Ammoniak von 0,97 specifischem ·t löst, und in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit Schwefel·stoff einleitet (worauf nach 20 Minuten das Sulfosalz in ·n gelben Nadeln ohne Beimengung des normalen Sulfo·lats ausfällt), lieferte nicht, wie man etwa hätte erwarten ·, *Molybdänoxysulfide*, sondern es entwickelte sich Ammoniak ·Vasser, und dann ging die Reduction selbst bei starker ·itze langsam von statten. Der Umstand, dafs sich bei der ·tion zuerst Ammoniak und Wasser und nicht Schwefel·stoff und Schwefelammonium entwickelt, deutet darauf hin, ·lie Constitution des Disulfomolybdats durch die Formel ·$ONH_4)_2$ ausgedrückt werden mufs. Die Reduction des

[1]) Ber. 1886, 2729.

Schwefelkalium-Schwefelthalliums, $K_2Tl_2S_4$, bei welcher Schneider[1]) ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür erhalten hatte, ergab, dafs hierbei wesentlich ein Gemenge von Schwefelkalium mit metallischem Thallium gebildet werde. Das Verhalten der genannten Molybdän- und Thalliumsulfosalze beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ist mithin analog dem Verhalten ihrer Sulfosäuren bei derselben Behandlung. Die entgegenstehenden Beobachtungen von Schneider erklären sich dadurch, dafs Derselbe die Reduction nicht immer bis zur Gewichtsconstanz der Rückstände fortsetzte.

Cl. Zimmermann[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Untersuchungen über das *Uran* die noch mangelhafte Kenntnifs[4]) der intermediären *Uranoxyde*, U_3O_8 und U_2O_5, zu vervollständigen gesucht. Als Resultate Seiner Beobachtungen sind folgende zu nennen. Das *Uranoxyduloxyd*, U_3O_8, ist nur in dem Fall absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben auch erkaltete. Wird U_3O_8 an der Luft geglüht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine wechselnde Menge Sauerstoff, welche sehr zunimmt, wenn das Erkalten in einem indifferenten Gase geschieht. In einem indifferenten Gase, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd, geglüht, wird U_3O_8 unter allmählicher Zersetzung vollständig in *Urandioxyd* übergeführt. Das schwarze Oxyd von Peligot ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus dem Oxyd U_3O_8 mit mehr oder weniger Urandioxyd, UO_2, besteht und dem eine bestimmte Zusammensetzung wie U_2O_5 nicht zukommt. Die Farbe des Präparats ist für die Reinheit nicht entscheidend, indem selbst das reinste Oxyd oft ein ganz schwarzes Aussehen besitzt. Dagegen ist der Strich desselben (U_3O_8) auf einer unglasirten Porcellanplatte stets grün. Derselbe beschreibt dann

---

[1]) J. pr. Chem. [1] 2, 168. — [2]) Aus dem Nachlafs von Cl. Zimmermann mitgeth. v. G. Alibegoff und G. Krüss; Ann. Chem. 232, 273 bis 324. — [3]) JB. f. 1882, 327. — [4]) Vergl. Peligot, Ann. chim. phys. [3] 5, 39; Ann. Chem. 43, 255; J. pr. Chem. [1] 41, 400; Wertheim, J. pr. Chem. [1] 29, 211; Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] 5, 191; Ann. Chem. 43, 295; Rammelsberg, Ann. Phys. [1] 59, 1; J. pr. Chem. [1] 29, 234; Drenckmann, Zeitschr. d. gesammt. Naturw. 17, 113; Remelé, JB. f. 1865, 221; Smithells, JB. f. 1883, 385.

ferner noch ausführlich die von Ihm behufs der Darstellung von reinen Uranverbindungen befolgten Methoden, wobei Er auf einen Thalliumgehalt in dem käuflichen *Uranylhydroxyd* aufmerksam macht. Die *Bestimmung des Atomgewichtes des Urans* wurde durch Ueberführung von Urandioxyd (nach vier verschiedenen Methoden aus Urantetroxyd, Uranyloxalat, Uranylnitrat und aus mit Quecksilber gefälltem U_3O_8 erhalten) in U_3O_8 ermittelt, und übereinstimmend U = 239 gefunden. Fast genau derselbe, U = 238,9, Werth wurde auch durch Ueberführung des Natrium-uranylacetats, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . NaC_2H_3O_2$, in Natriumuranat gefunden. Er hat ferner auch Versuche über die Beständigkeit der *Ueberuransäure* von Fairley [1]) und ihre Verwendbarkeit zu Atomgewichtsbestimmungen angestellt. Setzt man zu einer Lösung von Uranylnitrat Wasserstoffhyperoxyd, so scheidet sich die Ueberuransäure, $UO_4 . 2H_2O$, in so feiner Form ab, dafs sie milchig durchs Filter geht. Durch Anwendung verdünnterer Uranylnitratlösungen und schwach saurem Wasserstoffhyperoxyd lassen sich Producte von dichterer Form erhalten. Dieselben werden durch häufiges Decantiren gewaschen und schliefslich in einer Platinschale getrocknet. Das so dargestellte Präparat besitzt eine gelbliche Farbe und ist aufserordentlich hygroskopisch. Das *Hydrat* der Ueberuransäure, $UO_4 . 4H_2O$, welches Fairley durch Trocknen an der Luft erhalten haben wollte, existirt nicht, indem bei genügend langem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd das Präparat immer mehr in der Zusammensetzung der Verbindung $UO_4 . 2H_2O$ sich nähert, und schliefslich ganz in diese übergeht. Die ungemeine Hygroskopicität macht die Ueberuransäure zu directen Atomgewichtsbestimmungen nicht geeignet, dagegen kann sie durch Ermittelung des Verhältnisses $UO_3 : O$ zu einer indirecten Bestimmung des Atomgewichts benutzt werden.

G. Alibegoff [2]) hat einige *Uranverbindungen* näher untersucht. Das dem Uransubchlorür entsprechende *Uransubbromür*, UBr_3, erhält man aus dem Urantetrabromid durch Ueberleiten von Wasserstoff bei der Schmelztemperatur dieser Verbindung,

---

[1]) JB. f. 1877, 297. — [2]) Ann. Chem. 233, 117.

wobei die Blätter derselben in dunkelbraune, nadelför Krystalle übergehen, welche beim Schmelzen dunkelgrünlicl scheinen. Sie sind sehr hygroskopisch und lösen sich sehr l unter Zischen und starker Wärmeentwickelung in Wasser einer purpurrothen Lösung, welche ein ähnliches Absorpti spectrum wie das Urantrichlorid zeigt. Beim Stehen an der oder Schütteln färbt sich die Lösung schmutzigbraun, schmutziggrün und nimmt schliesslich die den Uranosalzen ei thümliche smaragdgrüne Farbe an, indem sich gleichzeitig e rothes Pulver absetzt. Nach Fairley[1]) sollen ein *Urantetr* UO_4, und zwei *Hydrate* desselben, $UO_4 . 2H_2O$ und $UO_4 . 4$ existiren. Es gelang Ihm unter keinen Umständen die wa freie Verbindung zu erhalten. Beim Zusammenstehen der Ur salze mit Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure bildete nur wasserhaltiges Urantetroxyd und dieses hatte die Zusam setzung $UO_4 . 2H_2O$, jedoch nicht $UO_4 . 4H_2O$. Das von Guya bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Uranylnitrat erhal *Silbersalz einer Ueberuransäure*, $Ag_2U_2O_{11}$, konnte Er nicht halten. Die auf diese Weise dargestellten Producte zeigten k bestimmte Zusammensetzung und es scheint auf nassem W überhaupt unmöglich zu sein, zu constant zusammengeset Uranaten zu gelangen. Dagegen bekommt man ein *Silberur* $Ag_2U_2O_7$, wenn man Silbernitrat zum Schmelzen erhitzt dazu amorphes Kaliumuranat giebt. Es findet sofort Umset statt. Man hält noch einige Zeit im Schmelzen und löst Schmelze nach dem völligen Erkalten mit eiskaltem Wasser wobei das Silberuranat als amorpher, gelbrother Niedersc zurückbleibt. Krystallisirtes Kaliumuranat setzt sich mit sch zendem Silbernitrat nicht um. *Uransesquisulfid*, U_2S_3, e man durch Erhitzen von Urantribromid im Schwefelwasser strome, wobei man jede Spur von Luft sorgfältig auszuschli hat. Das erhaltene Product ist grauschwarz und giebt zerri ein schwarzes Pulver. An der Luft zersetzt es sich Schwefelwasserstoffentwickelung und geht in Uranoxyduloxyd

---

[1]) JB. f. 1877, 297. — [2]) JB. f. 1863, 693.

verdünnte Säuren sind fast ohne Einwirkung. Rauchende Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung. Königswasser bewirkt eine ruhige und vollständige Oxydation. *Uranmonosulfid*, US, bildet sich, wenn das Sesquisulfid im reinen, trockenen Wasserstoff erhitzt wird. Es ist schwarz, amorph, pulverig und zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Sesquisulfid. Es ist die erste Verbindung, in welcher Uran zweiwerthig auftritt. Zum Schlufs giebt Er noch eine Zusammenstellung der Verbindungen des Urans mit denen anderer analoger Elemente, wie Chrom, Molybdän, Wolfram, und knüpft daran theoretische Betrachtungen, auf welche hier verwiesen werden mufs.

R. Engel [1]) wies die Existenz mehrerer *Chlorwasserstoffverbindungen des Chlorzinks* nach. Zur Darstellung derselben läfst man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch eine Chlorzinklösung hindurchstreichen, indem man von Zeit zu Zeit kleine Stücke metallischen Zinks hinzufügt und zugleich eine zu starke Temperaturerhöhung vermeidet. Wenn die Lösung bei 25° sich dem spec. Gewicht 2 nähert, sieht man um die Röhre, welche das Gas zuführt, Krystalle entstehen, welche sehr oft die Röhre verstopfen. Man filtrirt durch Glaswolle und erhält beim Erkalten auf 0° eine reichliche Krystallisation von Rhomboëdern. Dieselben, auf Porcellan entwässert, entsprechen der Formel $2 ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$. Aufser diesem Körper läfst sich noch ein anderer erhalten. Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgesetzt haben, absorbirt aufs Neue Chlorwasserstoff und es scheidet sich eine neue Quantität der obigen Krystalle ab, ja man erreicht die vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure erst, nachdem man mehrere Male die Krystalle der Verbindung $2 ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$ beseitigt hat. Die auf 0° abgekühlte Lösung scheidet mehrere Centimeter lange Nadeln ab, die sich, sowie sie aus der Mutterlauge entfernt sind, rasch verändern. Ihre Zusammensetzung ist $ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$. In einer trockenen Atmosphäre verliert dieser Körper Salzsäure und wandelt sich nach und nach in das vorhergehende Product um.

---

[1]) Compt. rend. 102, 1068; Bull. soc. chim. [2], 45, 656.

Dieses selbst ist beständig bei gewöhnlichem Druck und der Luft temperatur. Im trockenen Vacuum oder bei 100° zersetzt es sich jedoch unter Verlust von Wasser und Salzsäure. Es hinte läſst aber nicht ein bestimmtes Hydrat, sondern es scheidet si festes wasserfreies Zinkchlorid ab, welches in einer wässerig Lösung des letzteren suspendirt bleibt.

Derselbe [1]) hat ferner die *Hydrate des Zinkchlorids* näh untersucht und wenigstens die Existenz dreier nachgewiesen, v welchen zwei krystallisirt erhalten werden können. Das *T hydrat*, $ZnCl_2 . 3H_2O$, erhält man beim Abkühlen einer 70,5 pr Zinkchloridlösung auf 0°. Die Krystallisation beginnt gewöhnli erst nach einigen Stunden, und nach Verlauf eines Tages h sich am Boden der Flasche ein Haufwerk schöner Krystalle a geschieden, welche oft mehr als 1 cm lang sind und bei schmelzen. Dieselben sind auſserordentlich löslich in Wass Aus der Zusammensetzung der Mutterlauge berechnet sich, d 1 Thl. Wasser 12,5 Thle. dieses Trihydrats zu lösen verm Eine 79,9 proc. Lösung von Chlorzink erstarrt bei 0° nach ein sehr langen Zeit zu einer festen Masse. Läſst man dieselbe b gewöhnlicher Temperatur stehen, so fängt dieselbe zu schmelz an, und indem man den geschmolzenen Theil in dem Maſse, a er sich bildet, abgieſst, bleiben schlieſslich Krystalle zurüc welche bei 16° nicht mehr schmelzen. Es sind daher in d ursprünglichen Masse zwei Verbindungen vorhanden: eine, welc schon unter 16° schmilzt, und welche der Formel $ZnCl_2 . 2H_2$ entspricht, und eine andere gegen 16° noch nicht schmelzen von der Zusammensetzung $2ZnCl_2 . 3H_2O$. Das gleiche Hydr erhält man auch in voluminösen Krystallen, wenn man ei Chlorzinklösung sehr lange unter einer Glocke neben Phosph säureanhydrid stehen läſst.

F. Isambert [2]) hat die Einwirkung des *Bleioxyds auf Chl ammonium* [3]) noch genauer verfolgt, indem Er die von dem f gemachten Ammoniak ausgeübte Spannung ermittelte. Er h

---

[1]) Compt. rend. 102, 1111; Bull. soc. chim. [2] 45, 877. — [2]) Com rend. 102, 1313. — [3]) JB. f. 1885, 409.

nachgewiesen, dafs diese Spannung nach einigen Stunden ein Maximum erreicht, das constant bleibt, wenn die Temperatur sich nicht ändert. Diese Spannung wächst jedoch rasch mit der Temperatur und gegen 42° wird der normale Atmosphärendruck erreicht. Erniedrigt man die Temperatur, so geht auch die Tension auf denjenigen Werth zurück, welcher der gegebenen Temperatur entspricht. Die Reaction zwischen Bleioxyd und Chlorammonium, welche *Wärme* absorbirt, ist daher ganz vergleichbar mit einem *Dissociations*vorgange und den gewöhnlichen Gesetzen der Dissociation unterworfen.

W. G. Brown [1]) machte krystallographische Mittheilungen über *künstliche Kupferkrystalle*, künstliche *Kupferoxydulkrystalle* und krystallisirtes *Bleicarbonat*, welche jedoch nichts wesentlich Neues enthalten.

Causse [2]) hat die *Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kupfer* näher untersucht. Bringt man zu einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd Kupferdrehspäne, so färbt sich die Lösung schwach blaugrün durch Bildung von Kupfersulfit und die Flüssigkeit reducirt Indigo durch Bildung von *unterschwefliger Säure*, H_2SO_2. Wird die schweflige Säure im Ueberschufs angewandt, so bedecken sich die Kupferstücke mit einer schwarzen Schicht, und schwarze Flocken von Schwefelkupfer schwimmen in der Flüssigkeit. Die Reaction vollzieht sich daher nach den beiden Gleichungen: I. $2SO_2 + H_2O + Cu = CuSO_3 + SO_2H_2$ und II. $4SO_2 + 3H_2O + 3Cu = 3CuSO_3 + 2H_2O + H_2S$. Das Aussehen des schwarzen Niederschlags läfst denselben sowohl durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Kupfersalz, als auch durch directe Verbindung von metallischem Kupfer mit Schwefel entstanden annehmen. Aufser diesen beiden Hauptreactionen finden aber noch secundäre statt. Die Kupferstücke verändern nach einiger Zeit ihr Aussehen, sie nehmen eine weniger dunkle Farbe an, und die Lösungen, welche kein Sulfür abgeschieden haben, bilden auf die Länge einen cochenillerothen Niederschlag eines *basischen Kupfersulfits*, und

---

[1]) Sill. Am. J. [5] 32, 377. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 3.

die Menge der Schwefelsäure, bezw. des Kupfersulfats nimmt zu. Operirt man mit gasförmiger aber feuchter schwefliger Säure, so findet eine sehr energische Reduction statt, und das Metall bedeckt sich bald mit schwarzem Kupfersulfid. Wird der Versuch in der Weise angestellt, dafs ein Theil des Metalls in die wässerig schweflige Säure taucht, während ein anderer Theil nur mit der gasförmigen in Berührung kommt, so bedeckt sich der letztere schon mit Sulfit, wenn der erstere noch nicht angegriffen erscheint.

T. B. Osborne[1]) hat die *höheren Oxyde des Kupfers* näher untersucht. Durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd bildet sich nur eine einzige Verbindung, das *Kupferdioxyd*, $CuO_2 . H_2O$ von brauner Farbe, welches schon von Krüss[2]) erhalten worden ist; die von Letzterem und früher schon von Brodie[3]) erhaltenen gelben und grünen Verbindungen müssen als Gemenge des Dioxyds mit Kupferoxydhydrat betrachtet werden. Das von Krüss durch Schmelzen von Kupferoxyd mit Chlornatrium an der Luft erhaltene gelbe Peroxyd kann nicht identisch sein mit dem von Brodie erhaltenen, denn das letztere war jedenfall wasserhaltig. Beim Kochen des Kupferdioxyds mit Wasser erhielt Er einmal eine gelbe Verbindung, welche sich beim Kochen nicht mehr veränderte. Er konnte jedoch diesen Körper nicht von Neuem erhalten, auch war die Menge zu gering, um eine Analyse damit auszuführen. Das von Crum[4]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf Kupfernitrat erhaltene *Kupfersesquioxyd* ist nach Ihm kalkhaltig und scheint eine Verbindung des Kupferoxyds bezw. des Sesquioxyds mit Kalk zu sein, in welchem das erstere als Säure fungirt. Da es sich schon gleich nach seiner Bildung unter Entwickelung von Sauerstoff zum Theil zersetzt, so erklärt es sich, dafs die Menge des frei entwickelbaren Sauerstoffs stets geringer, als dem Sesquioxyd entsprechend, gefunden wurde. Die mittelst unterchlorigsaurem Baryt und Barythydrat dargestellte Verbindungen sind noch leichter zersetzbar. Der zuerst grün schwarz, dann schmutzigroth, zuletzt schön carminroth aussehend

1) Sill. Am. J. [3] 32, 333. — 2) JB. f. 1884, 429. — 3) JB. f. 186 115. — 4) Ann. Chem. 55, 213.

Niederschlag setzt sich in Folge der fortwährenden Gasentwickelung nicht ab, und ist schon nach wenigen Stunden selbst in der Kälte zersetzt.

H. Lescoeur[1]) hat die *Dissociationsspannungen des Kupfersulfats* mit verschiedenem Wassergehalt bei 45°, 78° und 220° ermittelt und daraus den Schlufs gezogen, dafs nur drei bestimmte *Hydrate* desselben existiren: 1) Das gewöhnliche Hydrat, $CuSO_4 . 5 H_2O$, ein intermediäres Hydrat, $CuSO_4 . 3 H_2O$, und das Monohydrat, $CuSO_4 . H_2O$, welches sein Wasser erst gegen 200° verliert und sich dann direct in das wasserfreie Salz umwandelt.

R. Engel[2]) hat die *Löslichkeit des Kupfersulfats bei Gegenwart von Ammoniumsulfat* näher untersucht. Die Löslichkeit des Kupfersulfats ist entsprechend den Angaben von Diacon[3]) bei 0° gleich 14,92 g wasserfreies Sulfat in 100 Thln. Wasser. Auf Zusatz von Ammoniumsulfat nimmt dieselbe durch Bildung des Doppelsalzes Ammonium-Kupfersulfat ab, so dafs in einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung dieses letztere verweilen kann, ohne erheblich gelöst zu werden. Die Formel der Curve, welche das Löslichkeitsverhältnifs annäherungsweise ausdrückt, ist $m \log y = \log k - \log x$, wobei y die Menge des Kupfersulfats, x die Menge des Ammoniumsulfats bedeutet; die Constanten m und $\log k$ hat Er zu $m = 0{,}438$, $\log k = 1{,}295460$ bestimmt.

A. Cavazzi[4]) empfahl zur Darstellung von *Kupferchlorür* folgendes Verfahren: Man löst 4 g Kupfervitriol und 2 g Natriumhypophosphit in 50 ccm Wasser und setzt 30 Tropfen rauchende Salzsäure hinzu. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 60 bis 70° scheidet sich plötzlich Kupferchlorür ab. Man kühlt dann rasch durch Eintauchen des Gefäfses in Wasser ab, filtrirt und wäscht mit schwach angesäuertem Wasser (8 Tropfen Salzsäure auf 100 ccm Wasser), da in reinem Wasser eine Zersetzung und Gelbfärbung stattfindet. Zuletzt wird mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $2 CuCl_2 + H_3PO_2 + H_2O$

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 285. — [2]) Compt. rend. 102, 113; Bull. soc. chim. [2] 45, 128. — [3]) JB. f. 1866, 61. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 167.

$= H_3PO_3 + 2 HCl + Cu_2Cl_2$. Das erhaltene Chlorid ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches in Berührung mit Wasser sich gelb färbt. Durch kochendes Wasser wird es nach und nach in Kupferoxydul übergeführt.

A. Saglier[1]) beschrieb ein neues *Doppeljodür des Kupfers mit Ammoniak*, welches Er durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine concentrirte Lösung von Kupferoxydammoniak erhalten hatte. Beim Zusatz des Jods scheidet sich zuerst Jodstickstoff ab, der sich aber beim Kochen der Flüssigkeit rasch auflöst. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt die Flüssigkeit eine dauernde grüne Farbe an und es scheiden sich beim Kochen sehr glänzende, grüne Nadeln ab, die man rasch auf einer porösen Thonplatte trocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $4 NH_3 . Cu_3J_4$; man kann sie als das intermediäre Product zwischen Cuprosojodür- und Cuprijodidammoniak betrachten. Weniger unbeständig als das Kupferjodürammoniak, zersetzen sie sich doch rasch an der Luft unter Braunfärbung, Verlust von Jod und Ammoniak und Zurücklassung von Kupferjodür. Das Doppeljodür ist völlig unlöslich in Wasser, wird aber durch sehr langes Kochen damit total zersetzt. In Ammoniak löst es sich leicht, die Lösung giebt beim Verdunsten die blauen Tetraëder des Kupferjodidammoniaks. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann man alle bis jetzt bekannten ammoniakalischen Jodüre des Kupfers auf diese Weise erhalten. Läfst man die mit der weingeistigen Jodlösung versetzte Kupferoxydammoniaklösung mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung kochen, so bilden sich beim Erkalten reichliche weifse Nadeln des *Kupferjodürammoniaks*, $Cu_2J_2 . 4 NH_3$. Ueberläfst man die Lösungen des Kupferoxydammoniaks und des Jods, statt sie zu kochen, einige Zeit bis zur Lösung des Jodstickstoffs sich selber, so scheiden sich an den Gefäfswänden blaue octaëdrische Krystalle von *Kupferjodidammoniak* ab. Man kann dieses Jodid auch erhalten, wenn man die ammoniakalische Kupferoxydlösung direct mit Jod, statt mit einer alkoholischen

---

[1]) Compt. rend. 102, 1552.

Lösung desselben behandelt, und die Mischung einige Zeit im Kochen erhält. Beim Erkalten scheidet sich dann das Kupferjodidammoniak in Tetraëdern ab, das demnach in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten werden kann. *Kupferammoniaktetrajodid*, $4 NH_3 . CuJ_2 . J_2$, erhält man beim vorsichtigen Auflösen der doppelt so grofsen Menge Jod in der ammoniakalischen Kupferlösung, und ein *Kupferammoniakhexajodid* bildet sich, wenn man in den Mutterlaugen des Tetrajodürs aufs Neue Jod auflöst. — Mit *Brom* lassen sich ähnliche *Bromverbindungen* erhalten.

R. Blondlot[1]) hat gefunden, dafs, wenn eine *Platin-* und eine *Kupfer*scheibe, welche in einer Entfernung von 3 bis 4 mm einander gegenüberstehen, in einer Porcellanglocke bis zur hellen Rothgluth erhitzt werden, die Platinscheibe mit einer graphitartigen Schicht sich bedeckt, aus welcher Salpetersäure beträchtliche Mengen Kupfer auflöst und einen schwarzen Rückstand von *Platinmohr* hinterläfst. Das Kupfer war somit durch den Gasraum auf das Platin übergetragen worden. Dieselbe Erscheinung liefs sich auch in einer reinen Stickstoffatmosphäre wahrnehmen, dagegen fand beim Erhitzen im Wasserstoff nicht die geringste Veränderung statt. Es mufste daher der Stickstoff sein, dem eine Hauptrolle bei dieser Erscheinung zukommt, und es ist wahrscheinlich, dafs sich eine directe *Verbindung des Kupfers mit Stickstoff* bildet, welche sich entweder als solche auf dem Platin niederschlägt, oder sich mit demselben zersetzt, ihr Kupfer an dieses abtretend. Er hat nachgewiesen, dafs die auf dem Platin abgeschiedene Kupferverbindung bei sehr hoher Temperatur zersetzt wird, indem beim Erhitzen einer mit dieser Kupferverbindung bekleideten Platinstange der Absatz sich von den heifsen Stellen wegbegab und sich gegen die kälteren hin anlegte.

Nach H. Basset[2]) löst eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser *Zinn* schon in der Kälte leicht auf. Dabei entwickeln sich keine rothen Dämpfe,

---

[1]) Compt. rend. 102, 210; Chem. News 53, 90. — [2]) Chem. News 53, 172.

sondern es findet eine stetige Entwickelung von fast reinem *Stickoxydul* statt. Die Lösung von *Zinnoxydsulfat* ist ganz klar. Läfst man die Temperatur zunehmen, so wird sie schön opalescirend, und erhitzt man sie auf dem Wasserbade, so wird sie fast fest und undurchsichtig. Giefst man die noch etwas Salpetersäure enthaltende Lösung in kochendes Wasser, so wird das Zinn vollständig als Metazinnsäure gefällt.

R. Engel[1]) hat eine Verbindung des *Zinnchlorids mit Salzsäure (Chlorzinnsäure)* dargestellt. Das *Hydrat des Zinnchlorids*, $SnCl_4 . 5H_2O$, verflüssigt sich allmählich beim Einleiten von Salzsäuregas zu einem homogenen Liquidum, welches bei 28° mit der Säure gesättigt eine Dichte von 1,971 besitzt und bei 0° zu einer aus dünnen Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen gegen 20° und besitzen die Zusammensetzung $SnCl_4 . 2HCl . 6H_2O$. Die Mutterlauge dieser Krystalle ist reicher an Zinnchlorür, und hat das spec. Gewicht 1,977 bei 28°. Beim weiteren Sättigen mit Salzsäure bei 0° tritt nochmals eine Krystallisation der gleichen Verbindung ein, und die Mutterlauge hat dann die Dichte 2,015. Die Gegenwart der Salzsäure verhindert daher die Bildung der Hydrate des Zinnchlorürs im krystallisirten Zustande.

P. Hautefeuille und J. Margottet[2]) haben analog der von Ihnen[3]) dargestellten Verbindung der *Phosphorsäure mit der Kieselsäure* analoge Verbindungen der ersteren mit *Titan-*, *Zirkon-* und *Zinndioxyd* dargestellt. Die Orthophosphorsäure löst bei einer Temperatur, ehe sie Wasser abzugeben beginnt, die Hydrate der Titansäure, des Zirkondioxyds und der Zinnsäure auf. Die Menge der aufgelösten Säuren ist jedoch geringer als die der Kieselsäure. Während die Phosphorsäure etwa 5 Proc. Kieselsäure aufnimmt, löst die gleiche Säure nur etwa 2 Proc. Titansäure und Zirkondioxyd und ein wenig mehr Zinnsäure auf. Die Verbindungen scheiden sich in Octaëdern oder Würfeloctaëdern von vollkommener Regelmäfsigkeit und starkem Brechungsvermögen

---

[1]) Compt. rend. **103**, 213. — [2]) Compt. rend. **102**, 1017. — [3]) JB. f. 1883, 319.

b und entsprechen in ihrer Zusammensetzung genau der Kieselsäureverbindung $P_2O_5 . 2SiO_2$. Das *Zirkonphosphat*, $P_2O_5 . 2ZrO_2$, wird von Säuren und saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, zersetzt sich dagegen leicht mit schmelzenden Carbonaten unter Bildung eines unlöslichen Alkalizirkonats. Das *Titansäurephosphat*, $P_2O_5 . 2TiO_2$, und das *Zinnsäurephosphat*, $P_2O_5 . 2SnO_2$, verhalten sich ähnlich. Sie können nur in octaëdrischer Form erhalten werden, während das Kieselsäurephosphat noch in drei anderen mit diesen nicht vereinbaren Formen auftritt.

O. von der Pfordten[1]) hat ausführliche Untersuchungen über das *Titan* veröffentlicht. Nach einer historischen Einleitung bespricht Er zunächst die Gewinnung reiner Gasströme, wie *Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Kohlensäure*, dann die Methoden der *Analyse der Titanverbindungen* und geht im zweiten Abschnitt zur Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der *Schwefelverbindungen des Titans* über. Die erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenstellen. *Reines Schwefelwasserstoffgas* erhält man, indem man das Gas mit Chromochlorid von Sauerstoff befreit[2]) und dann mit Phosphorpentoxyd trocknet. Das in gewöhnlicher Weise aus Zink und Schwefelsäure gewonnene Wasserstoffgas enthält keinen Sauerstoff beigemengt. Für das Titan und eine Reihe anderer Elemente, welche grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, eignet sich zur Gewinnung von Sulfiden die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Chloride besser als die gewöhnliche Methode, Erhitzen der Oxyde im Schwefelkohlenstoffdampf, wobei keine reinen Producte entstehen. Schwefelwasserstoff reducirt bei niedriger Temperatur das *Titantetrachlorid* nur zu *Dichlorid*, und bildet bei höherer eine Verbindung, die wahrscheinlich ein *Sulfochlorid* ist. Bei Rothglühhitze entsteht dagegen reines krystallisirtes *Titandisulfid*, da sich die zuerst gebildeten Producte auch weiter in dieses umwandeln. Das reine *Titansulfid*, TiS_2, ist eine prächtige, metallglänzende, gelbe Substanz, pyritähnlich kry-

[1]) Ann. Chem. **234**, 257. — [2]) Vergl. JB. f. 1885, 374.

stallisirend. Einzelne amorph gebliebene Theile sehen sch
aus, werden aber beim Reiben gelb; der Strich ist gelb; die
wird wie von Musivgold benetzt. Beständig bei gewöhnli
Temperatur, wird es beim Glühen unter Feuererscheinung ox
Mit Salpetersäure und Soda gemengt, giebt es schon bei mäſs
Erhitzen eine prächtige Feuererscheinung mit Funkenspri
Schwefelkohlenstoff extrahirt keinen Schwefel. Wasser, verdü
Säuren und Ammoniak lösen es nicht. Siedende Alkalilauge
es unter Bildung von titansaurem Salz. Salpetersäure
Königswasser oxydiren es unter Schwefelabscheidung. Con
trirte Schwefelsäure löst es unter Abscheidung von Schw
Beim Erhitzen des Titandisulfids im Kohlensäurestrome f
bei Rothglühhitze vollständige Oxydation statt. Im Stick
strome zerfällt es zu Sesquisulfid, ebenso im Wasserstoffst
bei der in einem Glasrohre zu erreichenden Hitze. Das *T*
sesquisulfid, Ti_2S_3, ist eine metallische, grauschwarze Substan
in den Formen des angewandten Sulfids krystallisirt. Der S
ist schwarz. Es ist an der Luft, gegen Wasser und verdü
Säuren beständig und wird auch von Natronlauge nicht ge
Concentrirte Salpetersäure oxydirt es, indem sie sich grün f
Concentrirte Schwefelsäure löst es unter grünlicher Färb
Fluorwasserstoffsäure löst es dagegen beim Erwärmen im Wa
bade nicht; bei höherer Temperatur wird es unter Oxyda
gelöst. (Das von Thorpe[1]) durch Einwirkung von Schw
kohlenstoff auf Titansäure erhaltene Titansesquisulfid ist k
einheitliche Substanz, sondern wahrscheinlich titanhaltig.)
stärkeren Erhitzen in einer Platinröhre im Wasserstoffst
entsteht *Titanmonosulfid*, TiS, eine metallische, dunkelbraunr
wismuthähnlich glänzende Substanz, einen schwarzen Strich geb
Es ist gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ebenso bestä
wie die beiden anderen Sulfide. Auch von Natronlauge wir
nicht gelöst. Kalte concentrirte Salpetersäure oxydirt es e
falls, die Grünfärbung ist aber nicht so schön, wie beim Ses
sulfid. Heiſse verdünnte Salpetersäure und Königswasser

---

1) JB. f. 1885, 549.

es nur schwierig. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne
ng; Fluorwasserstoff löst es nicht.
n einer zweiten Abhandlung hat Derselbe [1]) auch noch die
- und *Sauerstoffverbindungen des Titans* näher untersucht.
von St. Yrieux und aus Norwegen enthält etwas *Vanadin*, und
cheinlich wird dies auch bei anderen Rutilsorten der Fall
Dasselbe geht auch in die gereinigte Titansäure über und
eren Darstellung ist darauf Rücksicht zu nehmen. Die dem
chlorid hartnäckig anhaftende, gelbfärbende Verbindung ist
Eisenchlorid, sondern *Vanadinoxychlorid*. Das reine *Titan-
hlorid*, $TiCl_4$, ist eine absolut farblose, lichtbrechende Flüs-
t. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, dafs sein
punkt durch beigemengte Gase, wie Chlor, Kohlensäure, er-
gt wird. Es greift Kautschuk besonders in der Wärme
an, weniger Kork, weshalb letzterer sich ausschliefslich zu
hlüssen bei der Destillation eignet. An der Luft stöfst es
Wolken von Salzsäure und Titansäure aus, eine Zersetzung,
diglich durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft
gt ist. Von trockenem Sauerstoff wird es nicht angegriffen.
asser zersetzt es sich mit grofser Heftigkeit. Alkohol wirkt
uhiger und giebt damit eine klare Lösung, aus welcher
säure durch Ammoniak gefällt werden kann. Für den Zweck
nalyse ist das Eintragen des Chlorids in Alkohol demjenigen
asser entschieden vorzuziehen. Versetzt man die alkoho-
und mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether, so wird
lb. Bringt man Titanchlorid direct mit Aether zusammen,
tsteht unter heftiger Reaction eine intensiv gelbe Lösung.
man Titanchlorid in concentrirte Salzsäure, so bildet sich
starker Wärmeentwickelung eine gelbe Verbindung, während
ch Chlorwasserstoff entweicht. Beim Umschütteln löst sich
be in überschüssiger Salzsäure zu einer völlig klaren, hell-
Flüssigkeit auf, die an der Luft nicht raucht und mit
r beliebig ohne Trübung verdünnt werden kann. Titan-
d ist kein Leiter der Elektricität und wird daher auch

[1]) Ann. Chem. 237, 201.

durch den Strom nicht zersetzt. Schmilzt man *Titansäure* mit Kaliumcarbonat, versetzt alsdann die Schmelze mit etwa 36procentiger Salzsäure, ohne zu erwärmen, und filtrirt, so wird nach längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man auf dem Filter mit Wasser auswaschen kann. Diese *Titansäuregallerte* ist weniger consistent als die Kieselgallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab. Läfst man Titanchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage über einer reichlichen Menge Natriumamalgam stehen, so bedeckt sich das letztere nach und nach mit einem schwarzen Ueberzuge von *Titandichlorid*. Bei sehr langer Einwirkung des Amalgams entsteht in Folge der Einwirkung des unverändert gebliebenen Tetrachlorids auf das Dichlorid auch violettes *Trichlorid*. Das schwarze Reductionsproduct löst sich in Alkohol oder Wasser mit brauner bis rothbrauner Farbe. Die Lösung reagirt sauer auf Pflanzenfarben und zeigt sich im verschlossenen Gefäfse ungemein beständig. An der Luft oxydirt sie sich rascher und wird nach etwa acht Tagen vollkommen farblos. Versetzt man die braune Lösung mit Rhodankalium, so verändert sie ihre Farbe nicht, setzt man dann etwas Salzsäure und Aether zu, so wird die unten stehende Flüssigkeit farblos, während der Aether sich dunkelbraun färbt. Diese Reaction ist ebenso empfindlich als charakteristisch, sie wird mit keiner anderen Verbindungsstufe des Titans erhalten. Dampft man die Lösung des Dichlorids auf dem Wasserbade zur Trockne ab, so oxydirt sie sich zum Theil unter Abscheidung von Titansäure, ein anderer Theil bildet eine bräunliche, klebrige nicht trocknende Masse, welche mit Wasser aufgenommen die Aetherreaction noch prachtvoll gab. Es war somit auch beim Eindampfen ein Theil Dichlorid unzersetzt geblieben. Salpetersäure, Kaliumpermanganat oxydiren dieses leicht; Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium fällen tiefschwarzes *Titanhydroxydul*, das sich in concentrirten Säuren mit brauner, in verdünnten Säuren mit gelber Farbe wieder löst, an der Luft sich oxydirt und blau wird. Cyankalium fällt ebenfalls schwarz; der Niederschlag scheint beständiger zu sein als das Hydroxydul.

...phosphat fällt blauschwarzes *Titanoxydulphosphat.* Natrium-
...t fällt einen grünbraunen Niederschlag, im Ueberschufs mit
...mer Farbe wieder löslich; Ferrocyankalium fällt dunkel-
...; Ferricyankalium hellrothbraun; Ammoniumolybdat dunkel-
...; bernsteinsaures Natrium grünschwarz. Gerbsäure giebt
...unkelbraunrothe, stark gefärbte Lösung. Alle diese Nieder-
...oxydiren sich an der Luft und werden weifs. — Er erinnert
...noch daran, dafs auch Schwefelwasserstoff im Stande ist,
...*trachlorid* zu Dichlorid zu reduciren, und macht darauf
...ksam, dafs bei der von Robinson und Hutchins[1]
...enen Darstellungsweise von metallischem Titan, Erhitzen
...tantetrachlorid mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren
...ne reichliche Menge von Titandichlorid erhalten wird, und
...es kein Weg sei, um ein chlorfreies Titan darzustellen.
...uction der *Titansäure* und Verbindungen liefs Er Natrium-
...m auf verschiedene Lösungen einwirken. Giefst man
...*lorid* in Salzsäure und giebt Natriumamalgam zu, so findet
...ine sehr heftige Reaction statt und es scheidet sich ein
... Pulver von *Titantrichlorid* aus, welches in Salzsäure nur
...löslich ist. Das Pulver löste sich auf Zusatz von Wasser
...letter Farbe und gab zwar die Aetherreaction, bei den
...reactionen traten jedoch beträchtliche Abweichungen ein.
... somit hauptsächlich Titanchlorid abgeschieden, in der
...war indefs die Reduction theilweise bis zum Dichlorid fort-
...en. Reducirt man eine Lösung von *Kaliumtitanfluorid* mit
...amalgam und Salzsäure, so erhält man je nach den
...erhältnissen verschiedene Producte. Eine nicht zu ver-
... mit ziemlich viel Salzsäure versetzte Lösung wird beim
...chen Zugeben des Amalgams schön grün, wie die von
...lsberg[2] mit Zink und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit.
...rüne Lösung giebt ganz dieselben Reactionen, wie die
...nchlorid und Salzsäure erhaltene violette, obwohl sie
...herreaction nicht zeigt. Versetzt man aber diese grüne
... mit noch mehr Natriumamalgam, so wird sie farblos und

[1]) JB. f. 1884, 438. — [2]) JB. f. 1874, 280.

zeigt jetzt die Aetherreaction sehr schön, weil nunmehr Redu
zur Monoxydverbindung eingetreten ist. Bei noch weiterer Ei
kung von Natriumamalgam fällt schwarzes *Titanhydroxydul*
Nimmt man von Anfang an wenig Salzsäure und viel Wass
wird die Säure verbraucht, noch ehe das Monoxyd völlig ent
den ist, und man erhält einen schwarzen Hydroxydnieders
Eine Ti_3O_5 enthaltende Lösung, welche der von Rammels
mit Zink erhaltenen entsprach, konnte mit Natriumam
nicht gewonnen werden. Zum Schluſs hat Er noch die E
kung von trockenem *Wasserstoff auf Titansäure* bei sehr
Temperatur näher untersucht. Er erhielt jedoch nicht, wie
men [1]), Titansesquioxyd, Ti_2O_3, sondern eine tiefblaue Verbin
welcher die Formel Ti_7O_{12} zukommt, das heiſst die einer
bindung der Ortho-Titansäure, $Ti(OH)_4$, mit dem Sesqu
$Ti(OH)_3$, nach der Gleichung $3\,Ti(OH)_4 + 4\,Ti(OH)_3 = (TiO$
$+ 12\,H_2O$.

L. Bourgeois [2]) hat krystallisirte *Titanate des Baryt*
Strontians durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit
entsprechenden Carbonat bei Gegenwart von überschüs
Chlorid des gleichen Erdalkalimetalls dargestellt. Das *Ba*
titanat, $2\,BaO.3\,TiO_2$, wird derart in Form lebhaft glänzender,
lichtbrechender, gelb bis hellbraun gefärbter Würfel oder W
octaëder erhalten, welche aber nach ihrem optischen Ver
nicht dem regulären Systeme angehören, sondern aus
würfelförmigen Anhäufung rhombischer Blättchen bestehen.
Dichte der Krystalle ist 5,91. Das *Strontiumtitanat*, $2\,SrO.3$
bildet noch kleinere Würfel ohne Modificationen, von schm
gelber oder hellbrauner Farbe; die Doppelbrechung der Kry
ist ziemlich schwach, sonst sind aber die optischen Anomali
gleichen wie beim Baryumsalz. Die Dichte ist 5,1. Das *Ca*
titanat wird auf dieselbe Weise erhalten. Es gleicht im Aeu
den vorhergehenden Salzen, nur läſst sich im polarisirten
eine ziemlich starke Doppelbrechung nachweisen. Die Zusan

---

[1]) JB. f. 1847/1848, 403; vergl. Deville, JB. f. 1861, 7. — [2])
rend. 103, 141; Bull. soc. chim. [2] 46, 262.

etzung nähert sich der Formel $CaO.TiO_2$. Es ist daher identisch it dem *Perowskit*.

Die Untersuchungen von A. Piccini[1]) über dem *Titansesquiryd entsprechende Fluortitanverbindungen* finden sich auch andereitig[2]) veröffentlicht.

L. Troost und L. Ouvrard[3]) haben einige *Doppelphosphate es Thoriums* und des *Zirkoniums mit Kalium* dargestellt. Setzt an zu schmelzendem Kaliummetaphosphat Thorerde oder amorhes Thoriumphosphat oder wasserfreies Thoriumchlorid, so viel ls sich lösen kann, läfst langsam erkalten und behandelt die chmelze mit angesäuertem Wasser, so löst sich das Kaliumetaphosphat und ein *Doppelphosphat von Thorium und Kalium*, ährend ein unlösliches Krystallpulver zurückbleibt. Dasselbe esteht aus orthorhombischen Prismen, die energisch auf polariirtes Licht wirken. Ihre Dichte ist 5,75 bei 12°, sie sind unöslich in Salpetersäure und Salzsäure, sowie in dem Gemenge er beiden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $K_2O.ThO_2.3P_2O_5$. Analog entsteht beim Auflösen von Zirkon, morphem Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid in schmelndem Kaliummetaphosphat und langsamem Erkaltenlassen, nach ntfernung der löslichen Phosphate mit angesäuertem Wasser, ein ystallinisches Pulver eines *Zirkoniumkaliumphosphates*, $K_2O.ZrO_2.3P_2O_5$. Die Krystalle sind rhomboëdrisch, wirken enersch auf das polarisirte Licht und gehören wahrscheinlich dem xagonalen Systeme an. Ihre Dichte ist 3,18 bei 12°. Sie rden von Säuren und Königswasser nicht angegriffen. Löst an in ähnlicher Weise bis zur Sättigung Thorerde, ihr Phosat oder Chlorid in Kaliumpyrophosphat, so erhält man auch n beim Behandeln mit Wasser unlöslich zurückbleibendes Kryallpulver, das aus quadratischen Octaëdern besteht, ein spec. ewicht von 4,688 bei 7° besitzt und sich in Salpetersäure löst. ieses *Thoriumkaliumphosphat* entspricht der Formel $K_2O.ThO_2.$ $_2O_5$. Gröfsere Krystalle mit gestreiften Flächen von derselben

[1]) JB. f. 1885, 549. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 104. — [3]) Compt. rend. 102, 1422.

Zusammensetzung erhält man, wenn der Schmelze Chlorkalium hinzugefügt wird. Auf ganz die gleiche Weise erhält man ei krystallinisches *Kaliumzirkoniumphosphat*, $K_2O.ZrO_2.P_2O_5$, i farblosen hexagonalen Blättchen vom spec. Gewicht 3,076 bei 7 unlöslich in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasse löslich in heifser concentrirter Schwefelsäure. Löst man schmelzendem Kaliumorthophosphat die erwähnten Thorium- re Zirkoniumverbindungen auf, so erhält man ein *Thoriumkalium phosphat* von der Zusammensetzung $6K_2O.3ThO_2.4P_2O_5$ hexagonalen Blättchen von 3,95 spec. Gewicht bei 12°, löslich Säuren, während das auf gleiche Weise erhaltene *Zirkonium kaliumphosphat* wieder dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie d mit Kaliumpyrophosphat erhaltene Verbindung. Erhitzt man d Schmelze so stark, dafs Phosphorsäure und Alkali sich verflüc tigen, so erhält man sehr hübsche reguläre Würfeloctaëder v *Thorerde* mit dem spec. Gewicht 9,876 bei 15°. Die durch stärker Erhitzen bis zur Verflüchtigung der Phosphorsäure und des Kal erhaltene *Zirkonerde* bildet quadratische Prismen mit aufg setzten Pyramiden; ihr spec. Gewicht ist 5,726 bei 17°. Aus dies Untersuchungen ergiebt sich, dafs man mittelst Kaliummeta- u -pyrophosphat analog zusammengesetzte, aber nicht isomorp Kaliumdoppelphosphate des Thoriums und Zirkoniums erhält, da dagegen die mit Kaliumorthophosphat erhaltenen Producte ve schiedene Zusammensetzung besitzen. Aufserdem sind auch d durch Calciniren erhaltenen Krystalle des Thorium- und Zi koniumoxyds nicht isomorph.

W. Gibbs[1]) hat den Schlufs Seiner[2]) Untersuchungen üb *complexe Metallsäuren* noch anderweitig veröffentlicht.

J. T. Brierley[3]) hat durch *Elektrolyse* reines *Vanadi trioxydsulfat*, $V_2O_3.4SO_3.9H_2O$, dargestellt. Der Apparat wur derart angeordnet, dafs aller elektrolytischer Wasserstoff nutzb zur Reduction gelangte, der Sauerstoff aber weggeführt wurd ohne die Reduction zu stören. Die Operation beginnt man a besten mit einer reinen Lösung von Vanadintetroxyd in ve

---

[1]) Am. Chem. J. 7, 392. — [2]) JB. f. 1885, 527 u. ff. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 82

ter Schwefelsäure, wie man sie leicht durch die reducirende
ung des Schwefeldioxyds erhält. Die tiefblaue Lösung des
dintetroxyds wird in eine, die negative Elektrode bildende
schale gegossen, während die neben verdünnter Schwefel-
die positive Platinelektrode enthaltende Thonzelle gerade die
läche der Flüssigkeit berührt. Die Reduction schreitet
mäfsig fort und kann durch Erwärmen beschleunigt werden.
Ende der Reaction wird angezeigt durch die intensiv grüne
der Lösung, die auch beim starken Verdünnen mit Wasser
grün erscheinen mufs. Die concentrirte grüne Lösung des
yds wird hierauf mit der zwölffachen Menge starker Schwefel-
gemischt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf das
Trioxyd in Verbindung mit Schwefelsäure als ein hell-
s, sandiges Krystallpulver sich abscheidet, das abgesaugt,
tarkem Alkohol schwefelsäurefrei gewaschen und dann in
mit Leuchtgas gefüllten Exsiccator getrocknet wird. Dasselbe
ich in Wasser mit prächtig grüner Farbe; aus dieser Lösung
Alkalien es als schmutziggrüne, etwas gallertartige Masse,
e rasch an der Luft oxydirt wird. Die braunen Trioxyd-
gen, welche bei der Reduction von Vanadinsäurelösungen
imal erhalten werden, verdanken ihre Farbe dem Vorhanden-
m *basischen Trioxydsalzen*. Es läfst sich dies leicht dadurch
tiren, dafs sich das gefällte, grüne, wasserhaltige Trioxyd
in der grünen Lösung des Sulfats unter Bildung einer
koladebraunen Flüssigkeit auflöst, die beim Abdampfen eine
ch scheinende amorphe Masse hinterläfst, welche sich wieder
sser mit brauner Farbe löst. Andererseits wird die braune
g auf Zusatz von Schwefelsäure wieder grün. Obige Reduc-
ethode läfst sich auch für andere niedere Oxyde des Vanadins
chen. Bei weiter fortgesetzter Reduction wird eine lavendel-
Lösung von *Vanadindioxyd* erhalten, aus welcher durch
gallertiges, tief purpurrothes *Vanadindihydroxyd* gefällt wird.
erselbe [1]) hat durch Vermischen von *Hypovanadinsulfat*
inem alkalischen *Metavanadat* und etwas Natronlauge gut

[1]) Chem. Soc. J. 49, 30; Ann. Chem. 232, 359.

krystallisirbare Salze von violetter oder tiefgrüner Farbe erhalten, welche wechselnde Mengen der beiden Oxyde V_2O_4 und V_2O_5 enthalten. *Lösliches Natriumsalz*, $2V_2O_4.V_2O_5.2Na_2O.13H_2O$. 12 g Vanadinpentoxyd werden mit einem Ueberschufs gesättigten Schwefeldioxyds übergossen, und wird das Gemisch unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zum Kochen erhitzt. Die erhaltene tiefblaue Lösung wird nach Verjagen des Schwefeldioxyds mit einer heifsen Lösung von 6 g Vanadinpentoxyd in überschüssiger Natronlauge gemischt, mit noch mehr Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, nach einigem Stehen mit Essigsäure wieder angesäuert, filtrirt und die Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt, worauf das Vanadinsalz in schwarzen glänzenden Krystallen ausfällt. Dieselben werden zuerst mit Natriumacetatlösung, dann mit Alkohol gewaschen. Sie bestehen aus Tafeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate von kurzen hexagonalen Säulen erweisen (der Winkel zwischen Pyramidenfläche und Prisma beträgt 133° 45'), leicht in Wasser mit schwarzgrüner Farbe, und nicht löslich in starken Salzlösungen, besonders in Acetaten, sind. Beim Kochen mit Kalium- und Ammoniumacetat bilden sich violette unlösliche Salze dieser Metalle. *Lösliches Kaliumsalz*, $2V_2O_4.V_2O_5.2K_2O.6H_2O$. 20 g Pentoxyd wurden mit Schwefeldioxyd reducirt, mit einer Lösung von 10 g Pentoxyd in Kalilauge gemischt, noch mehr Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugefügt, zum Kochen erhitzt, filtrirt, eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumacetat hinzugesetzt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen schieden sich kleine Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als ein Gemenge von dunkelvioletten Octaëdern mit dunkelgrünen, vierseitigen Krystallen sich erwiesen. In heifsem Wasser lösten sich die letzteren auf, während die dunkelvioletten ungelöst zurückblieben. Das dunkelgrüne Filtrat wurde wieder mit Kaliumacetat gefällt und bis zum Wiederauflösen erwärmt, worauf sich beim Erkalten schöne grünschwarze Krystalle von obiger Zusammensetzung abschieden. *Unlösliches Kaliumsalz*, $2V_2O_4.4V_2O_5.5K_2O.H_2O$. Das oben erwähnte dunkelviolette Salz kann leicht aus den Mutterlaugen des schon beschriebenen

…salzes erhalten werden, wenn man die dunkelgrüne …g mit Kaliumacetat gehörig kocht, wobei sich bald kleine …glänzende Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit … *Lösliches Ammoniumsalz*, $2V_2O_4 . 2V_2O_5 . (NH_4)_2O . 14H_2O$, …sich, wenn man Vanadinpentoxyd in kochendem Ammoniak …⅓ davon reducirt, mit dem unveränderten letzten Drittel …mischt, die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch … sowie ohne zu kochen mit Essigsäure ansäuert und mit …l versetzt, wobei sich das Salz als ein grünschwarzer …linischer Niederschlag, der sehr unbeständig ist, abscheidet. …ches *Ammoniumsalz*, $2V_2O_4 . 4V_2O_5 . 3(NH_4)_2O . 6H_2O$. … Salz bildet sich leicht aus dem vorhergehenden, wenn … der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung Chlor…ium setzt und eine Zeit lang gelinde erhitzt. Man erhält …eine, dunkelviolette, metallglänzende Krystalle, aus acht…Blättchen bestehend. In nahem Zusammenhang zu diesen …steht das bei langem Verweilen des schwarzen Vanadin… an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser …lende hellgrasgrüne Product[1]), $V_2O_4 . 2V_2O_5 . 8H_2O$. Das…t sich in verdünnter Schwefelsäure und giebt beim Neu… mit Kalilauge das unlösliche Kaliumsalz. Ein anderes …enge, $3(V_2O_4 . V_2O_5) . 8H_2O$, wird durch gelindes Erhitzen …lichen Ammoniumsalzes erhalten. Dasselbe nimmt Wasser … Luft auf und zeigt dann obige Zusammensetzung. Das …*Oxyd*, V_4O_9, erhält man durch Zusatz von concentrirter …säure zu einer heifs gesättigten Lösung von Ammonium…adat und nachherigem Behandeln mit Schwefeldioxyd, …Lösung grün geworden ist.

…Ditte[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Versuche über das …n eine Reihe von Verbindungen der *Vanadinsäure* mit …schen Säuren beschrieben. *Vanadinschwefelsäure*, V_2O_5. …H_2O. Vanadinpentoxyd löst sich in heifser concentrirter …säure zu einer dunkelbraunen klaren Flüssigkeit. Es

…ergl. Roscoe, JB. f. 1867, 242. — [2]) Compt. rend. 102, 757. — …1885, 557 u. ff.

ist dies eine übersättigte Lösung, aus welcher sich beim Reiben der Gefäfswände kleine citronengelbe Krystalle abscheiden, die sich rasch vermehren, so dafs bald das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle ziehen begierig Wasser an; ihre Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist hellgrün; sie läfst sich als eine einfache Lösung der Vanadinsäure in Schwefelsäure betrachten, denn beim Kochen trübt sie sich und es scheiden sich die rothen Flocken der löslichen Vanadinsäure ab; setzt man Salpetersäure hinzu, so erhält man eine gelbe Lösung, welche die zweite Modification der Vanadinsäure enthält. Die grüne Lösung zersetzt sich nicht mehr beim Erwärmen, wenn man ihr eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt hat. Beim Eindampfen wird sie dunkler, dann röthlichbraun und zuletzt tief rothbraun, und in diesem Zustande scheiden sich noch in der Wärme schöne orangerothe Krystalle ab, welche die gleiche Zusammensetzung wie die obigen haben und beim Zerreiben ein citrongelbes Krystallpulver geben. *Vanadinphosphorsäure*, $V_2O_5 . P_2O_5 . 14 H_2O$. Erhitzt man geschmolzene Vanadinsäure mit einer concentrirten Phosphorsäurelösung, so wandelt sie sich bald in gelbliche Krystallblättchen um, welche in der concentrirten Säure sehr wenig löslich sind, dagegen sich leicht in Wasser, das nur wenig Phosphorsäure enthält, lösen. Die so erhaltene gelbe, etwas röthliche Lösung setzt beim Erkalten schöne goldgelbe Blättchen der obigen Verbindung ab. Beim Erhitzen verändern diese Krystalle ihr Aussehen nicht, verlieren aber bis auf 4 Mol. alles Wasser. Wenn die Phosphorsäurelösung concentrirter ist, sind die Blättchen grüngelb gefärbt. Man erhält diese leicht, wenn man die rothe Vanadinsäure mit einer Phosphorsäure mittlerer Concentration in Berührung bringt. Nach einigen Stunden in der Kälte, fast augenblicklich beim Erwärmen, wandelt sich die Vanadinsäure in schöne, glänzende, grüngelbe Blättchen um, welche, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2 V_2O_5 . 3 P_2O_5 . 9 H_2O$ besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur enthalten sie viel mehr Wasser. — *Vanadinarsensäure*. Eine concentrirte und heifse Arsensäurelösung in eine concentrirte Lösung rother Vanadinsäure gegossen

fällt dieselbe in Flocken, welche sich in einem Ueberschufs der Arsensäure wieder lösen. Man erhält auf die Art eine hellgelbe Lösung, die sich dunkler färbt und roth wird, wenn man Vanadinsäure hinzufügt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glänzende, gelbe Krystalle, $V_2O_5 . As_2O_5 . 18 H_2O$, ab. Behandelt man wasserfreie Vanadinsäure mit einer concentrirten und heifsen Arsensäurelösung, so wandelt sie sich in Krystallblättchen um, welche sehr wenig löslich in der concentrirten Flüssigkeit sind, aber auf Zusatz von Wasser sich lösen. Die so erhaltene Lösung ist granatroth; heifs gesättigt scheidet sie schöne Krystalle ab, welche ganz den vorhergehenden gleichen, aber nur 14 Mol. H_2O enthalten. — *Vanadinjodsäure*, $V_2O_5 . J_2O_5 . 5 H_2O$, bildet sich beim Erhitzen der Vanadinsäure mit einer concentrirten Jodsäurelösung in perlmutterglänzenden schillernden Blättchen, welche bei 150° 4 Mol. Wasser verlieren und dann lebhaft roth werden. Stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Joddämpfen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhält man beim Concentriren goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $2 V_2O_5 . 3 J_2O_5 . 18 H_2O$. Eine Verbindung der *Vanadinsäure mit Molybdänsäure* erhält man, wenn man ein Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, das einen Ueberschufs an Salpetersäure enthält, kocht. Es bildet sich zunächst ein röthlicher, nicht krystallisirter Niederschlag, welcher, mit einer grofsen Menge Salpetersäure gekocht, sich nach und nach in feine, durchsichtige, orangerothe Nadeln, $V_2O_5 . 8 MO_3 . 5 H_2O$, verwandelt. Die *Vanadinmolybdänsäure* löst sich nur wenig in kochender Salpetersäure und noch weniger in Wasser.

Derselbe[1]) machte auch einige Angaben über die *Ammoniumvanadate*. Das *normale Salz*, NH_4VO_3, bildet sich immer, wenn Vanadinsäure mit überschüssigem Ammoniak in Berührung ist. Es ist durch seine Unlöslichkeit in gesättigter Salmiaklösung charakterisirt. Kaltes Wasser löst nur 10 g per Liter, kochendes 63 g, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Die zuerst

[1]) Compt. rend. **102**, 918.

gelbe Lösung färbt sich bei verlängertem Kochen zunäc orangegelb und trübt sich nach einigen Stunden, indem die Bl chen des *Trivanadats* sich absetzen. Eine heifse Lösung di Ammoniumvanadats mufs daher einen Ueberschufs von Am niak enthalten, wenn sie farblos sein soll; dieselbe setzt d beim Erkalten farblose, glänzende, stark lichtbrechende, sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten, langen und spitzen P miden bestehende Krystalle ab. Beim gelinden Erhitzen lieren sie Ammoniak und färben sich braun. *Ammoniumses vanadat*, $3 V_2O_5 . 2(NH_4)_2O$, bildet sich, wenn man Vanadinsä auf eine gesättigte Lösung von neutralem Ammoniumoxalat wirken läfst. Die erhaltene orangerothe Lösung setzt ne hellgelben Krystallen eines Oxalovanadats rubinrothe durchs tige Krystalle ab, deren Form sich von einem klinorhombisc Prisma ableitet. Diese Krystalle sind selbst in kaltem Wa leicht löslich. Sie bilden zerrieben ein orangerothes Pulver, bei gelindem Erwärmen unter Verlust von Wasser dunkelr wird; unterhalb des Schmelzpunktes der Vanadinsäure verlie sie alles Ammoniak. Je nach der Temperatur, bei welcher sich abscheiden, enthalten die Krystalle 4 oder 6 Mol. Wa *Ammoniumdivanadat*, $2 V_2O_5 . (NH_4)_2O . 3 H_2O$, erhält m wenn man die kochend gesättigte Lösung des neutralen Vanad mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und die granatro Lösung im Vacuum verdampft. Es bilden sich grofse gra rothe Krystalle mit goldigem Reflex, welche oft als sechssei Tafeln erscheinen, deren Grundform aber ein schiefrhombisc Prisma ist. Sie geben ein gelbes Pulver, das beim gelinden wärmen Wasser verliert und roth wird. Beim stärkeren Erhi entweicht alles Ammoniak. Die Verbindung ist leicht löslich Wasser und giebt eine rothe Lösung, die sehr wenig bestän ist, und nach kurzer Zeit gelbe Blättchen des Trivanadats scheidet. *Gelbes Ammoniumtrivanadat*, $3 V_2O_5 . (NH_4)_2O$. Di Salz bildet sich immer, wenn man eine Lösung des neutra Vanadats längere Zeit kocht, oder die des Divanadats erwär Es bildet kleine, dünne, durchsichtige, gelbe, achteckige Pl chen, indem die rechten Winkel durch Façetten abgeschni

sind, ist wenig löslich in kaltem und heifsem Wasser; die kochende Lösung enthält nur 1,5 g im Liter. Beim gelinden Erwärmen wird es zinnoberroth ohne Gewichtsverlust, beim Glühen zersetzt es sich vollständig. Dieses Salz ist das beständigste von allen sauren Vanadaten, und tritt deshalb unter den verschiedensten Umständen auf. Am raschesten bildet es sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Ammoniumvanadat. Man braucht nur die Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Essigsäure zu versetzen und die rothe Lösung zu erwärmen, damit sich sofort die gelben Blättchen des Trivanadats abscheiden. *Rothes Ammoniumtrivanadat*, $3\,V_2O_5\,.(NH_4)_2O\,.\,5\,H_2O$. Giefst man einige Tropfen Essigsäure in eine kalte und gesättigte Lösung des neutralen Vanadats, so entsteht ein rother Niederschlag, der sich in mehr Essigsäure zu einer granatrothen Flüssigkeit auflöst. Diese giebt beim Verdampfen im trockenen Vacuum sehr kleine, dunkelrothe, undurchsichtige Krystalle, welche sehr wenig löslich in Wasser sind, und sich daher durch Waschen leicht rein erhalten lassen.

Derselbe [1]) hat auch die Einwirkung der *Vanadinsäure auf einige Ammonsalze* näher untersucht. Eine heifse Lösung von *Ammoniumphosphat* löst eine grofse Menge Vanadinsäure auf, und giebt damit eine tief dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden dunkelgranatrothe Krystalle (Octaëder mit abgestumpften Ecken oder manchmal rhomboidale Blättchen von nahezu 90°) absetzt, die leicht in Wasser mit dunkelrother Farbe sich lösen. Ammoniak färbt diese Lösung gelb, dann farblos, wenn es im Ueberschufs vorhanden ist. Beim gelinden Erhitzen verlieren die Krystalle: *vanadinphosphors. Ammon*, $4\,V_2O_5\,.\,P_2O_5\,.\,3\,(NH_4)_2O\,.\,16\,H_2O$, Wasser, ohne ihr Aussehen zu ändern; bei höherer Temperatur entwickelt sich Ammoniak. Die Mutterlauge wird beim Eindampfen durch Kochen gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder ihre rothe Farbe an. Nach einiger Zeit treten jedoch gelbe Blättchen auf, die sich immer mehr vermehren und schliefslich die ganze Flüssigkeit anfüllen. Es sind

---

[1]) Compt. rend. 102, 1019, 1105.

kleine, gelbgrünliche, sechsseitige Prismen, leicht löslic orangerother Farbe in kaltem Wasser. Die Lösung wird dann farblos auf Zusatz von Ammoniak; schwach erhitz lieren sie Wasser, stärker erhitzt blähen sie sich auf und weicht Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist $2 V_2O_5 .$ $5 (NH_4)_2O . 24 H_2O$. Eine dritte analoge Verbindung erhä beim Auflösen des gelben Ammoniumtrivanadats in einer Lösung von Ammoniumphosphat. Die klare grünlichgelbe krystallisirt selbst nicht bei starker Concentration. Sow aber einige feste Partikelchen, die sich immer an den W abscheiden, in die Flüssigkeit fallen läfst, scheiden sich zende citrongelbe Blättchen aus, welche leicht löslich in sind und die Zusammensetzung $3 V_2O_5 . 2 P_2O_5 . 5 (NH_4)_2O .$ besitzen. Analoge Verbindungen der Vanadinsäure erhält ma Auflösen derselben in einer Lösung von *arsensaurem Am* [citronengelbe glänzende Blättchen, $2 V_2O_5 . 4 As_2O_5 . 5 (N$ $18 H_2O$], *molybdänsaurem Ammoniak* [weifse seideglänzende $2 V_2O_5 . 4 MoO_3 . 3 (NH_4)_2O . 9 H_2O$], *wolframsaurem Am* [glänzende, dunkelrothe Octaëder, $V_2O_5 . 5 WO_3 . 2 (NH_4)_2O . 1$ *saurem jodsaurem Ammoniak* [kleine, durchsichtige, abgep kurze, schwach orangegelbe Prismen, $2 V_2O_5 . 5 J_2O_5 . 3 (N$ $20 H_2O$]; sowie *oxalsaurem Ammon* [grofse, hellgelbe, schie bische Krystalle, $3 V_2O_5 . 8 C_2O_4H_2 . 8 (NH_4)_2O . 12 H_2O$, welc neben den rothen Krystallen des Ammoniumsesquivanadats abscheiden]. Verschieden davon verhält sich die Vanadi gegen andere Ammonsalze. Eine Lösung von *Ammoniu* führt die rothe lösliche Vanadinsäure in die gelben Blä des *Ammoniumtrivanadats* über. *Ammoniumchromat* löst 60^0 ziemlich viel Vanadinsäure. Die rothe Lösung giebt, i cuum verdampft, kleine Krystalle, $V_2O_5 . 2 CrO_3 . 2 (NH_4)_2O .$ Dampft man jedoch die Lösung kochend ein, so bilden si gelben Krystalle des Ammoniumtrivanadats. Neutrales *niumjodat* verwandelt die Vanadinsäure langsam in die Kr des Trivanadats. Gleichzeitig bildet sich Ammonium welches das oben angeführte Doppelsalz geben kann. *Amm borat* giebt gleichfalls Trivanadat, und wenn man die W

der Vanadinsäure erschöpft, so enthält das Filtrat nur wenig Vanadin, dagegen scheiden sich die Krystalle von reiner Borsäure ab. *Ammoniumacetat* giebt gleichfalls Trivanadat und saures Acetat. Mit *Ammoniumvanadat* gewinnt man auf Zusatz von Vanadinsäure in der Kälte eine rothe Lösung des *Divanadats*; über 70° wird die Lösung gelb und man erhält die Blättchen des *Trivanadats.* Eine dritte Gruppe von Ammoniumsalzen löste die Vanadinsäure gar nicht auf, sondern wandelte dieselbe in die in Wasser wenig lösliche Modification um. Hierher gehört das *Ammoniumnitrat*, und *Ammoniumperchlorat.* Das *Chlorammonium* greift die Vanadinsäure beim Kochen etwas an und giebt einige Blättchen des Trivanadats. Es ist dies jedoch nur die Folge der Dissociation des Salmiaks. Das Ammoniak vereinigt sich mit der Vanadinsäure, während die Salzsäure die Vanadinsäure ein wenig reducirt. Das *Ammoniumcarbonat* verhält sich auf besondere Weise. In der Kälte entwickelt die Vanadinsäure daraus Kohlensäure und giebt, wenn im Ueberschufs, Ammoniumdivanadat. Neutrales Vanadat entsteht nur bei überschüssigem Carbonat.

Derselbe[1]) hat auch die Einwirkung der *Wasserstoffsäuren gegen Vanadinsäure* näher untersucht. Giefst man *Jodwasserstoffsäure* in eine heifse Lösung der rothen Vanadinsäure, so entsteht sofort ein dunkelgrüner Niederschlag und es wird eine gewisse Menge Jod in Freiheit gesetzt. Ist die Jodwasserstoffsäure im Ueberschufs, so verschwindet der grüne Niederschlag ganz beim Kochen; die Flüssigkeit bleibt durch das aufgelöste Jod stark gefärbt und wenn man sie in diesem Zustande eindampft, so ist das ausgeschiedene Product mit Jodkrystallen vermischt, von denen es nicht getrennt werden kann. Behandelt man jedoch zuvor die Lösung mit Silberpulver und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser, so erhält man eine grünlichblaue Flüssigkeit, die beim Verdampfen im Vacuum dunkelbraun wird und schliefslich eine strahlige, fast schwarze zerfliefsliche Masse von der Zusammensetzung $2V_2O_3J_2 . 6HJ . 20H_2O$ absetzt. Läfst man dieselbe einige Tage im Exsiccator stehen, so verlieren sie Jod-

[1]) Compt. rend. 102, 1310.

wasserstoffsäure, rauchen nicht mehr an der Luft und entsprechen jetzt der Formel $V_2O_3J_2 . 2HJ . 8H_2O$. Die so erhaltenen Verbindungen leiten sich von dem Vanadintetroxyd, V_2O_4, ab. Behandelt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann und beim Auflösen in kochendem Wasser und Verdunstenlassen kleine grüne Kryställchen von *untervanadinsaurem Ammoniak*, $V_2O_4 . 2(NH_4)_2O$, bildet. Die Lösung oxydirt sich übrigens nach und nach an der Luft und wird farblos, indem sie in das neutrale Ammoniumvanadat übergeht. — *Bromwasserstoffsäure* fällt aus einer Lösung der rothen *Vanadinsäure* grünlichgelbe Flocken der wenig löslichen Modification. Dieselben lösen sich bei gelindem Erwärmen zu einer braunen Lösung, die freies Brom enthält, welches sich beim Kochen verflüchtigt. Es bleibt eine grünlichblaue Flüssigkeit zurück, die beim Verdampfen im Vacuum neben Kalistücken dunkelgrüne, sehr zerfliefsliche Krystalle, $V_2O_3Br_2 . 2HBr . 7H_2O$, absetzt, deren Lösung sich gegen Ammoniak wie die der Jodwasserstoffverbindung verhält. — *Chlorwasserstoffsäure* scheidet auch zuerst den gelben Niederschlag der wenig löslichen Modification der Vanadinsäure ab. Beim Kochen löst sich dieselbe nach und nach unter Entwickelung von Chlor. Im Vacuum verdampft, färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun und trocknet, wenn wenig Vanadinsäure angewendet wurde, zu einem beinahe schwarzen Firnifs ein. Bei mehr Vanadinsäure erhält man wenig ausgebildete Krystalle, $V_2O_3Cl_2 . 4H_2O$, die eine grüne Lösung geben.

Wie Er [1]) weiter nachwies, verhalten sich auch die *Alkalisalze dieser Säuren* reducirend gegenüber der *Vanadinsäure*. Mischt man die heifsen Lösungen der rothen Vanadinsäure und *Jodkalium*, so erhält man eine rothe, jodhaltige Flüssigkeit und einen grünen, krystallinisch schillernden Niederschlag $2V_2O_4 . K_2O . H_2O$. Die überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung verändert sich nicht beim Kochen. Nach starker Concentration erhält man beim Erkalten kleine hellgelbe Kry-

---

[1]) Compt. rend. **103**, 55.

eines *Kaliumvanadats*, $V_2O_5 . 2K_2O$. Schmilzt man unter
hlufs von Wasser die Vanadinsäure mit überschüssigem
lium in einem geschlossenen Porcellantiegel zusammen, so
ichen reichliche Joddämpfe und es hinterbleibt eine schwarze
ende Masse, die mit lauem Wasser behandelt eine gelbrothe
g giebt und eine dunkelgrüne, krystallisirte Masse zurück-
welche aus dem wasserfreien *Hypovanadat*, $2V_2O_4 . K_2O$, be-
Die rothe Lösung scheidet beim Eindampfen Krystalle
Kaliumvanadats, $KVO_3 . 3H_2O$, ab. — *Bromkaliumlösung*
elt die rothe lösliche Vanadinsäure nur in die weniger lös-
Modification um. Beim Schmelzen eines Gemisches der
bemerkt man jedoch das Auftreten von Bromdämpfen
beim Auslaugen der Schmelze erhält man wieder die un-
nen glänzenden Blättchen des Hypovanadats, während die
g beim Eindampfen Krystalle des Kaliumvanadats absetzt. —
kalium wirkt auch beim Schmelzen äufserst langsam auf
anadinsäure ein. Der gröfste Theil derselben bleibt unver-
t, doch läfst sich die Bildung einer kleinen Menge des
vanadats constatiren. — *Cyankalium* wirkt dagegen noch
ischer reducirend als Jodkalium ein. Bringt man ein wenig
öslichen Vanadinsäure zu einer kochenden Lösung von
n Cyankalium, so löst sie sich zuerst farblos auf und es
ckelt sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und
nsäure. Fährt man mit dem Zusatz der Vanadinsäure fort,
les Cyankalium zerstört ist, so erhält man eine rothe Lösung,
ei der Concentration rothe Krystalle des Kaliumvanadats
, während auf dem Filter eine grüne Masse zurückbleibt,
och unverändert Säure einschliefst. Durch Auflösen der-
in Cyankaliumlösung gewinnt man beim Eindampfen die
lgrünen Krystalle des Hypovanadats. Bei überschüssigem
kalium geht die Reduction noch etwas weiter und man erhält
eine gewisse Menge von *Vanadintrioxyd*, V_2O_3. Das letztere
entsteht ausschliefslich, wenn man die Vanadinsäure mit
chüssigem Cyankalium zusammenschmilzt. Die geschmolzene
e läfst beim Behandeln mit Wasser eine krystallinische
elgrüne Substanz zurück, welche schon in der Kälte von

Salpetersäure angegriffen wird. — Die *Haloidsalze des Natriums* und *Ammoniums* verhalten sich in ganz analoger Weise.

O. Manasse[1]) hat die *Vanadate der Erdalkalien* genauer untersucht. *Baryumsalze.* Das *normale Salz*, $BaV_2O_6 . H_2O$, wird beim Fällen des normalen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als ein gelblichweifses Pulver neben schönen, orangerothen Krystallen gewonnen. Es entsteht reichlicher aus concentrirter als aus verdünnter Lösung des zweifach vanadinsauren Kaliums mit Chlorbaryum in der Kälte. Das $^5/_3$ *saure Salz*, $Ba_3V_{30}O_{28} . 19H_2O$, wird durch Fällung von zweifach vanadinsaurem Kalium mit löslichen Baryumsalzen erhalten. Der anfangs amorphe, käseartige, rothgelbe Niederschlag verwandelt sich nach kurzer Zeit, manchmal unter Abscheidung eines aus *Baryummetavanadat* bestehenden weifslichgelben Pulvers, in schöne rothgelbe Krystalle. Wird die Fällung in sehr verdünnten Lösungen vorgenommen, so dauert der Uebergang aus dem voluminösen in den krystallinischen Zustand mitunter tagelang. Eine ungefähre Löslichkeitsbestimmung in Wasser ergab das Verhältniss 1:5000. In prachtvollen, rothen, prismatischen Krystallen erhält man das Salz, sobald gleiche Aequivalente Kaliumdivanadat und Chlorbaryum in mäfsiger Verdünnung mit einem grofsen Ueberschufs von Essigsäure (spec. Gewicht 1,065) versetzt werden. Das *Drittel-* oder *Orthovanadat*, $Ba_3V_2O_8$, konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht erhalten werden, da es sich sofort in *Pyrovanadat*, $Ba_2V_2O_7$, und Baryumhydroxyd zersetzt. — *Strontiumsalze.* Beschrieben wurden das *normale Salz*, $SrV_2O_6 . 4H_2O$, das $^4/_3$ *saure Salz*, $Sr_3V_8O_{23} . 14H_2O$, das $^7/_4$ *saure Salz*, $Sr_4V_{14}O_{39} . 3H_2O$, und das *vierfach saure Salz*, $SrV_8O_{21} . 11H_2O$. Läfst man Kaliumdivanadat und Chlorstrontium nicht aus verdünnten Lösungen krystallisiren, so bilden sich Doppelverbindungen von saurem Strontium- und Kaliumsalz. Er erhielt derart ein $^7/_4$ *vanadinsaures Strontium-Kalium* in drei Modificationen: α-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 20H_2O + 3(Sr_4V_{14}O_{39} . 20H_2O)$; β-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 30H_2O + 3(Sr_4V_{14}O_{39} . 30H_2O)$; γ-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 18H_2O + Sr_4V_{14}O_{39} . 18H_2O$; ferner $^5/_2$ *saures*

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 773. Ausz. aus Inauguraldissert. Berlin, Juli 1886.

saures Kalium, $K_4V_{10}O_{27}$. $12H_2O$. — *Calciumsalze*. Das *e Salz*, CaV_2O_6 . $4H_2O$, erhält man aus normalem Kalium-t und Chlorcalcium durch freiwillige Verdunstung der Lösung. *saure Salz*, $Ca_3V_8O_{23}$. $15H_2O$, wird aus gleichen Aequi-n Kaliumdivanadat und Chlorcalcium mit einem Ueberschuſs igsäure gewonnen. Das *zweifachsaure Salz*, CaV_4O_{11} . $6H_2O$, t bei freiwilliger Verdunstung gleicher Aequivalente von divanadat mit Chlorcalcium aus ziemlich concentrirter als schön rothe Krystallkruste. $^7/_3$ *saures Salz*, $Ca_3V_{14}O_{38}$. scheidet sich beim Umkrystallisiren des $^8/_3$ *sauren Salzes*, O_{43} . $26H_2O$, in heiſsem Wasser aus. Das *zweifach vana-re Calcium-Kalium*, CaV_4O_{11} . $4K_2V_4O_{11}$. $22H_2O$, wurde r Mutterlauge des $^8/_3$ sauren Salzes beim Eindampfen mit Essigsäure gewonnen. — *Magnesiumsalze*. Das *normale Salz*, O_6 . $6H_2O$, entsteht beim Kochen von fein gepulverter insäure mit einem Ueberschuſs von Magnesia alba; das *halbfach saure Salz*, $2(Mg_2V_6O_{17})$. $19H_2O$, und das $^5/_3$ *vana-re Magnesium*, $Mg_3V_{10}O_{28}$. $28H_2O$, wurden ebenfalls dar-t. Bei der Darstellung der sauren Salze ist man auf die dung der Essigsäure beschränkt, da Mineralsäuren sofortige zung hervorrufen. Uebergieſst man das normale oder saure nvanadat mit wenigen Tropfen Salpetersäure, so erhält man *insäurehydrat*, $H_2V_2O_6$, welches eine gröſsere Löslichkeit be-ls die gepulverte krystallisirte Vanadinsäure. Reiner wird die-us den Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalzen gewonnen. felsäure verhält sich ähnlich; Salzsäure kann wegen ihrer renden Wirkung nicht angewandt werden. *Vanadinsaures inoxyd* hat Er durch Auflösen oxydhaltiger Vanadinsäure in ge als dunkelblaues, fast schwarzes Pulver von metal-n Glanze erhalten. Man kann die Verbindung betrachten Gemisch von $V_2O_5 + 3V_2O_4$, oder von $V_4O_9 + 2V_2O_4$. erthelot[1]) hat Seine Beobachtungen über die *Verdampfung hwefels*[2]) *und Quecksilbers*[3]) auch an anderer Stelle ver-icht.

) Ann. chim. phys. [6] 7, 571; Bull. soc. chim. [2] 45, 114. — [2]) JB. , 382. — [3]) JB. f. 1885, 564.

T. Ihmori[1]) hat die Aufnahme von *Quecksilberdampf du* *Platinmohr* nachgewiesen, und dieselbe dazu benutzt, um e untere Grenze für den Druck des gesättigten Quecksilberdam bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen.

Marc. Langlois[2]) hat die physikalischen Eigenschaften *Quecksilbers* bestimmt und dieselben im Einklang mit der Hy these von der Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls gefun Die *Verdampfungswärme* berechnet sich unter Zugrundeleg dieser Hypothese zu 80 cal., der directe Versuch gab 77 cal. spec. Wärme des flüssigen Quecksilbers berechnet sich zu 0,03 der Versuch giebt 0,033 cal. Die Zusammendrückbarkeit des f sigen Quecksilbers ergiebt sich für den Druck einer Atmosph zu 0,000001894, d. h. um diesen Werth vermindert sich das Vo bei Erhöhung des Drucks um eine Atmosphäre. Die Schmelzwä des Quecksilbers ergiebt sich aus der beim Erstarren eintreten Contraction, bezw. aus der bei dieser Umwandlung geleiste Arbeit, zu 2,836 cal.

W. E. Ayrton und J. Perry[3]) haben die *Ausdehnung* *Quecksilbers* zwischen 0° und — 39° bestimmt, und dieselbe p portional der Temperatur verlaufend gefunden. Ein kritisc Punkt wie beim Wasser ist daher beim Quecksilber in der N seines Gefrierpunktes nicht vorhanden. Wenn das Quecksil gefriert, so zieht es sich noch weiter zusammen, wie es sc von der Vega-Expedition beim Gefrieren der Quecksilberther meter beobachtet wurde.

Dieselben[4]) haben bei der *Amalgamation von Metallen* e beträchtliche Ausdehnung wahrgenommen. Beim Amalgami der einen Seite einer *Messing*stange von ca. ³/₄ Zoll Dicke 1 Fuſs Länge beobachteten Sie, daſs die Stange sich stark krüm und die amalgamirte Seite convex wurde, gerade wie wenn eine Seite eines Papierstreifens naſs gemacht wird. Beim Hä mern der Stange, um sie wieder auszustrecken, wurde die Kr mung im Gegentheil noch stärker. Sie sind der Ansicht, d

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 81. — [2]) Compt. rend. 103, 1009. — [3]) Phil. M [5] 22, 325. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 327.

durch Amalgamation verursachte Ausdehnung eine wichtige che bei der Darstellung des japanesischen *Zauberspiegels* kann, dessen reflectirende Oberfläche mit Quecksilberamalgam t wird.

Nach G. Harrison[1]) enthält das gewöhnlich verwendete *elamalgam* 83,78 Proc. Zinn und 16,60 Proc. Quecksilber, nahezu mit der Formel Hg_2Sn_{17} übereinstimmt.

G. B. Bird[2]) hat durch Fällen einer alkoholischen *Mercuro-*flösung mit einer alkoholischen Kalihydratlösung, welche bis —42° abgekühlt waren, einen hellgelben Niederschlag erhal- der nach zweistündigem Stehen, nachdem unterdessen die peratur auf —23° gestiegen war, sich abgesetzt hatte und wenig dunkler geworden war. Nach vier Stunden (Tempe- r —18°) besafs der Niederschlag eine schmutziggelbe Farbe, sechs Stunden (Temperatur —10°) war die Farbe noch ler und mehr grün geworden, und beim Auflösen in Salpeter- e zeigte sich das Vorhandensein von Quecksilberoxydsalz. chliefst aus der Färbung der Niederschläge, dafs der hell- gefärbte Niederschlag ein *Quecksilberoxydulhydrat* sei, das sich leicht in wasserfreies Oxydul und Wasser, bezw. in Queck- roxyd, Quecksilber und Wasser zerlege.

J. Schröder[3]) hat die *specifischen Gewichte des Quecksilber- imats in Wasser und in Alkohol* bestimmt.

Wässerige Lösung:

lt in Procent	4,72	3,75	2,42	1,22
0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
10°	1,04033	1,03022	1,02018	1,00990
20°	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
30°	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

[1]) Am. Chem. J. 8, 430. — [2]) Am. Chem. J. 8, 826. — [3]) Ber. (Ausz.) , 161; Ausz. aus Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1886, 18.

Alkoholische Lösung:

Gehalt in Procent	0°	10°	20°	30°
0	0,83135	0,82286	0,81435	0,80594
1,22	0,8397	0,8312	0,8228	0,8141
2,38	0,8484	0,8399	0,8314	0,8227
4,42	0,8635	0,8549	0,8463	0,8375
8,56	0,8966	0,8877	0,8789	0,8698
12,43	0,9306	0,9213	0,9119	0,9024
15,91	0,9629	0,9523	0,9425	0,9329
19,32	0,9951	0,9852	0,9753	0,9652
22,46	1,0285	1,0184	1,0083	0,9982

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu[1]) haben die *Sulfi* *des Quecksilbers* eingehend untersucht. Das von St. Gilles[2] beschriebene *normale Mercurisulfit* kann im isolirten Zustan nicht existiren. Fällt man normales salpetersaures Quecksilbe oxyd mit einer Lösung von normalem Natriumsulfit, so wird zu nächst *Mercurioxysulfit*, $Hg(-SO_2.OHgO-)_2Hg.H_2O$, in reine oder nahezu reinem Zustande ausgeschieden, während in de Mutterlauge sich freie Salpetersäure ansammelt, welche bald di weitere Fällung von Oxysulfit verhindert. Der weitere Zusatz vo Natriumsulfit verursacht ein momentanes Aufbrausen von Schwefel dioxyd und eine Schwärzung des weifsen Niederschlags. Dies Schwärzung verschwindet jedoch bald, wenn der Niederschla mit der Mutterlauge geschüttelt wird, und wird wieder weif vorausgesetzt, dafs nicht zu viel Natriumsulfit hinzugegebe wurde. Dieser weifse Niederschlag besteht aber nicht mehr au dem Oxysulfit, sondern aus *Mercuro-Mercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg$ $4H_2O$. Ersetzt man das Mercurinitrat durch schwefelsaur Quecksilberoxyd, so erhält man das gleiche Resultat; nur wi in diesem Fall das Mercurioxysulfit nicht gefällt, weil es in d überschüssigen Schwefelsäure, die zur Lösung des Mercurisulfa nothwendig ist, gelöst bleibt. Aber die anfangs klare Lösu

[1]) Chem. Soc. J. 49, 533. — [2]) JB. f. 1852, 415.

scheidet bald Mercurosulfat ab, wie es bei einer Lösung des Mercurioxysulfits in verdünnter Schwefelsäure der Fall ist. Die Anwendung von Silbersulfit anstatt Natriumsulfit bedingt keinen Unterschied. Natriumsulfit und Quecksilberchlorid geben ebenfalls kein Quecksilberoxydsulfit, indem sich in diesem Fall *Natriumquecksilbersulfit* bildet. Mercuri-Mercurosulfit und Quecksilberchlorid geben neben Quecksilberchlorür eine Lösung, in welcher normales Quecksilbersulfit und Quecksilberchlorid, bezw. eine Doppelverbindung der beiden enthalten zu sein scheint. Es ist diese Reaction der beste Weg, um zu einer Lösung des normalen Sulfits zu gelangen. Die letztere wird jedoch durch Freiwerden von Schwefelsäure sehr bald sauer und es entsteht wieder Mercuro-Mercurisulfit. Silbersulfit und Quecksilberchlorid wirken auch auf einander ein und geben Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Es bildet sich wohl primär Quecksilbersulfit, dieses wird aber in Schwefelsäure und Quecksilberoxydulsulfit zerlegt, von dem aus dann die Zersetzung weiter fortschreitet. Gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in einem Ueberschufs wässeriger schwefliger Säure auf und giebt eine unlösliche Verbindung, welche aber nicht aus dem normalen Oxydsalz, sondern aus Oxyduloxydsalz besteht. Auch die beim Behandeln von Quecksilberoxydnatriumsulfit mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure erhaltene Verbindung besteht aus dem Oxyduloxydsalz. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das Quecksilberoxydsulfit für sich nicht beständig ist, ausgenommen in Verbindung mit anderen Sulfiten, oder mit Quecksilberoxyd oder -chlorid.

Quecksilberoxydnatriumsulfit, $Hg(SO_3Na)_2 . H_2O$, ist ein verhältnifsmäfsig beständiges, farbloses, krystallinisches Salz, wenig löslich in Wasser (25 Thle. kalten Wassers), neutral gegen Lackmus. Bei längerem Aufbewahren wird es grau, indem es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und Schwefeldioxyd zerlegt. Mäfsig erhitzt, entwickelt es viel schweflige Säure und Wasser. Mit Wasser gekocht, verwandelt es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und schweflige Säure. Gefälltes Quecksilberoxyd ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, beim Erwärmen entsteht graues Quecksilberoxyduloxydsulfit und Natriumsulfat. Ueberschüssige

Mercurinitratlösung löst das Natriumquecksilbersulfit und giebt dann rasch einen Niederschlag von Quecksilberoxysulfit. Mercuronitratlösung fällt dagegen Quecksilberoxyduloxydsulfit. Mercurosulfat fällt kein Oxysulfit, wahrscheinlich wegen der Löslichkeit des letzteren in Schwefelsäure; die gemischten Lösungen geben jedoch bald einen Niederschlag von Mercurosulfat. Setzt man dagegen eine stark alkalische Lösung zu einem Ueberschufs einer concentrirten Mercurisulfatlösung, so findet eine Fällung von Oxysulfit statt. Mercurosulfat verhält sich wie das Nitrat. Das *Quecksilbernatriumsulfit* kann erhalten werden durch die Einwirkung von neutralem oder saurem Natriumsulfit auf irgend ein Quecksilbersulfit, oder von Silbernatriumsulfit auf Mercurioxysulfit, oder von Natriumhydroxyd oder Chlornatrium auf irgend ein Quecksilbersulfit, überhaupt durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Quecksilberoxyd, -chlorid, oder ein Sauerstoffsalz des Quecksilbers, sei es in der Form des Oxyduls oder Oxyds. Nur Quecksilbercyanid und -jodid verhalten sich inactiv. Was die Constitution des Natriumquecksilbersulfits anbelangt, so ist Er der Ansicht, dafs sie wegen der neutralen Reaction und der Nichtoxydirbarkeit durch Luft, durch die Formel $Hg(SO_2ONa)_2$ und nicht durch $Hg(OO_2SNa)_2$ ausgedrückt werde. Versuche, das von St. Gilles beschriebene *Diquecksilberoxyd-Natriumsulfit*, $Hg_2Na_2(SO_3)_3.H_2O$, zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat; es scheint daher dieses quecksilberreichere Doppelsalz nicht zu existiren. *Mercurioxysulfit*, $Hg(SO_2.OHgO)_2Hg.H_2O$, ist ein käsiges oder körniges dichtes Salz, unlöslich in Wasser und sehr unbeständig, indem es sich schon in einigen Stunden in Mercurosulfat umwandelt. Im Vacuum über Schwefelsäure läfst es sich Tage lang zum Theil unverändert aufbewahren. Es ist explosiv und verpufft beim Erhitzen auf 73° oder beim Berühren mit einem heifsen Körper, oder auf dem Ambos. Gegenwart von Wasser begünstigt die Zersetzung; beim Kochen mit Wasser bilden sich Mercurosulfat, Mercurioxysulfat, Schwefelsäure und Quecksilber. Löst man es in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure und kocht, so entsteht nur Quecksilber und Schwefelsäure. Kalihydrat verwandelt es in unlösliches Quecksilberoxyd und Mercuri-

liumsulfit, das gelöst bleibt. Salzsäure im Ueberschufs führt in Quecksilberchlorid und schweflige Säure über. Allmählicher satz von Salzsäure verursacht die Umwandlung eines Theiles Mercuri-Mercurosulfit durch die aus einem anderen Theil in eiheit gesetzte schweflige Säure. Genügend verdünnte Salpeterure oder auch Schwefelsäure löst es kaum, aber beschleunigt ne Umwandlung in Mercurosulfat. Etwas concentrirtere Säuren en es ohne Freiwerden von Schwefeldioxyd, und wenn sofort lzsäure hinzugesetzt wird, so werden Quecksilberchlorid und hwefeldioxyd in beträchtlicher Menge gebildet. Läfst man jedoch Lösung einige Minuten stehen, so scheidet sich Mercurosulfat s. Schweflige Säure im Ueberschufs auf einmal zugesetzt, löst ohne Bildung von Sulfat oder Schwefelsäure. Setzt man jedoch e schweflige Säure allmählich hinzu, so wird zuerst Quecksilberyduloxydsulfit, dann *Mercurihypomercurosulfit*, $Hg(SO_3)_2Hg_3.H_2O$ 476), und zuletzt metallisches Quecksilber gebildet. Natriumlfit löst es als Quecksilbernatriumsulfit. Bei allmählichem Zusatz merkt man auch das Auftreten von schwarzem, flockigem ercurihypomercurosulfit, welches in metallisches Quecksilber nd Natriumquecksilbersulfit zurückverwandelt wird. Silberatriumsulfit löst das Quecksilberoxysulfit, indem alles Silber als ulfit gefällt wird. Natriumchlorid bildet Quecksilberoxyd neben atriumquecksilbersulfit und Natriumquecksilberchlorid, welche Lösung bleiben. Jodkalium verwandelt es in einen rothen örper, welcher aus einem Gemenge von Quecksilberjodid, -oxyd nd -sulfid besteht. Quecksilberchlorid wirkt langsam unter Bilng von Quecksilberchlorür und Quecksilbersulfat ein. Quecklberjodid, -oxyd, -nitrat und -sulfat und ebenso Quecksilberoxydultrat und -sulfat sind ohne Wirkung. *Quecksilberoxysulfit* wird bildet durch die Reactionen zwischen Natriumsulfit oder Quecklbernatriumsulfit und Mercurinitrat oder, wenn die Lösung tark alkalisch gemacht wird, auch mit Mercurisulfat und wischen Silbersulfit und der Lösung von Mercurinitrat. — Nach Wicke[1]) soll sich bei der Behandlung von Quecksilberchlorid

[1]) JB. f. 1855, 415.

mit saurem Natriumsulfit ein *saures Quecksilbersulfit* (*Mercuri wasserstoffsulfit*) bilden. Dies ist nicht richtig. Gepulvertes Queck silberchlorid löst sich in saurem Natriumsulfit auf, und di Lösung setzt bald einen reichlichen krystallinischen Niederschla ab; dieser besteht aber aus Natriumquecksilbersulfit und nic aus der von Wicke angenommenen Verbindung. — Die Einwirku von *schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd* ist früher von Ram melsberg[1]), St. Gilles[2]) und Vogel[3]) untersucht worden. Al drei erhielten hierbei einen weifsen Körper neben einer Lösu einer anderen Quecksilberverbindung. Rammelsberg hielt d weifsen Körper für ein Anhydrosulfit des Quecksilberoxyduls v wechselnder Zusammensetzung. St. Gilles constatirte, dafs d Lösung einen Niederschlag aus einem Gemenge von Mercurisul und Mercurosulfat bestehend gab, und dafs, ehe der Niederschla sich gebildet hatte, die Lösung weder ein Mercurosalz noch e Sulfat enthielt. Nach Vogel besteht der Niederschlag a Mercurosulfat. Alle diese Angaben entsprechen jedoch nicht de wahren Sachverhalt. Wenn die schweflige Säure nicht vi Schwefelsäure enthält und das Quecksilberoxyd frisch gefällt un in Wasser suspendirt in kleiner Menge mit der schwefligen Säu zusammengebracht wird, erhält man eine klare Lösung. Sta Quecksilberoxyd kann auch das Quecksilberoxysulfit, oder da Mercuri-Mercurosulfit oder Mercuri-Hypomercurosulfid angewan werden, in beiden letzten Fällen hinterbleibt nur metallisch Quecksilber. Eine solche Lösung verhält sich wie eine v schwefligsaurem Quecksilberoxyd in schwefliger Säure. Es i jedoch wahrscheinlicher, dafs sie saures Mercurisulfit enthä Diese Lösung ist jedoch sehr unbeständig, und wird durch Wass entweder in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt, oder die Zersetzung findet nur theilweise statt, wobei sich Mercur Mercurosulfit bildet. Beim Stehen scheidet sie allmählich, bei Erhitzen sofort alles Quecksilber metallisch ab, während d äquivalente Menge Schwefelsäure in Lösung bleibt: $Hg(SO_3H$ $+ H_2O = Hg + HOSO_3H + HSO_3H$. Die theilweise Z

[1]) Ann. Phys. [1] 67, 405. — [2]) JB. f. 1852, 415. — [3]) Gmelin, Handb. III, 7

ng unter Bildung von Mercuri-Mercurosulfit wird entweder h Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch Zusatz von Quecksilberoxyd oder einer Lösung eines Quecksilbersalzes, sten Mercurinitrat oder -sulfat, veranlafst. Es ist bekannt, *schweflige Säure auf Quecksilberchlorid* einwirkt, indem es silberchlorür, Salzsäure und Schwefelsäure bildet. Diese ion tritt nicht in der Kälte ein, trotzdem sind die beiden nzen nicht indifferent gegen einander. Quecksilberchlorid ich viel leichter in schwefliger Säure als in Wasser und llisirt beim Stehen an der Luft, wenn die schweflige Säure cht, wieder heraus. Diese gröfsere Löslichkeit verliert es, r Schwefelsäure zugegen ist; ein Zusatz von verdünnter elsäure kann daher die sofortige Abscheidung von Quecklorid bewirken. Schweflige Säure, welche mit Quecksilbergesättigt ist, löst auch viel mehr Quecksilberoxyd auf, e dieses, und ohne unmittelbar einen Niederschlag zu Beim Stehen oder auf hinreichenden Zusatz von Quecksyd beginnt jedoch die Fällung von Quecksilberchlorür. — Vogel beobachtete Umwandlung des Quecksilberchlorürs chweflige Säure in graues *Quecksilbersubchlorür* konnten Sie estätigen. Es findet zwar eine Graufärbung des Calomels wenn er mit schwefliger Säure in Berührung hingestellt ber diese Reaction ist nur eine sehr schwache, denn in ung lassen sich nur Spuren von Salzsäure nachweisen. — -*Mercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg_2.4H_2O$, wird in verschiedenen en erhalten. Aus Quecksilberoxyd und wässeriger schwefure dargestellt, bildet es glänzende krystallinische Parn, die wie Papierbogen zusammengefaltet auftreten. Aus eig von Quecksilberoxyd und gasförmigem Schwefeldioxyd , zeigt es keine sichtbare krystallinische Structur, sondern eine glänzend weifse stärkeähnliche Masse. Aus irgend Quecksilbersulfit mit Quecksilbernitrat oder -sulfat ge-, ist es ein voluminöser, anscheinend amorpher Niedervon hellgelblicher Farbe. Es verwittert im Exsiccator, slich in Wasser und im trockenen Zustande so beständig, lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden kann. Im

verschlossenen Gefäfs dunkelt es etwas, nimmt aber an der Luft seine weifse Farbe wieder an. Auf 80° erhitzt, entwickelt es Schwefeldioxyd, Quecksilber und Wasser, wird zuerst schwarz und dann grauweifs. Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich stürmisch in metallisches Quecksilber und Schwefelsäure, $Hg_3(SO_3)_2 + 2H_2O = 3Hg + 2SO_4H_2$. Kalihydrat giebt unlösliches Quecksilberoxyd und Kalium-Quecksilbersulfit. Salzsäure zersetzt es sofort in schweflige Säure und die beiden Quecksilberchloride. Salpetersäure und Schwefelsäure sind im verdünnten Zustande ohne Einwirkung. Schweflige Säure schwärzt und zersetzt es unter vorübergehender Abscheidung von *Mercurihypomercurosulfit*. Natriumsulfit wirkt ähnlich, nur noch rascher als die freie Säure. Chlornatrium bringt ebenfalls schwarzes Hypomercurosulfit hervor, das bei längerer Digestion verschwindet, indem zuletzt Natriumquecksilbersulfit und Quecksilberchlorür entsteht. Natriumquecksilberchlorid wirkt ähnlich wie Kochsalzlösung. Quecksilberchlorid bildet Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Jodkalium bildet einen braungelben Niederschlag von Quecksilberjodid und lösliches Kaliumquecksilbersulfit. *Hypomercuromercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg_3 . H_2O$. Sauerstoffhaltige Mercurosalze werden durch schweflige Säure oder lösliche Sulfite geschwärzt, indem sie in das obige Salz verwandelt werden. Es ist ein grauschwarzer, voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Es ist sehr unbeständig in Wasser, kann aber trocken einige Zeit ohne Aenderung aufbewahrt werden. Sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, entwickelt es langsam schweflige Säure und hinterläfst Quecksilber und Mercurosulfat. Rascher findet diese Zersetzung beim Erhitzen auf 80° statt. Mit Wasser erhitzt, wird es stürmisch in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt. Kalihydrat zersetzt es in Kaliumquecksilbersulfit, Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; Salzsäure entwickelt daraus schweflige Säure und bildet Quecksilber nebst den beiden Quecksilberchloriden. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung; schweflige Säure giebt eine Lösung von Quecksilberhydrosulfit unter Abscheidung von Quecksilber. Natriumsulfit liefert neben Quecksilber Natriumquecksilbersulfit. Mi

triumsilbersulfit wird der schwarzgraue Niederschlag noch wärzer, indem sich wahrscheinlich ein *Quecksilber-Silbersulfit* det. Chlornatrium giebt Quecksilberchlorür, Quecksilber und triumquecksilbersulfit. Kaliumjodid bildet Quecksilberjodür l Kaliumsulfit. Quecksilberchlorid erzeugt Quecksilberchlorür l Schwefelsäure. Mercurinitrat verwandelt es rasch in Mercuri-rcurosulfit, indem es selber in Mercuronitrat übergeht. rcurisulfat verhält sich ähnlich. Bezüglich der allgemeinen *stitution der Quecksilbersulfite* lassen sich folgende Sätze auf-len: Das basische Radical ist darin mit dem sauren Radical auf ierlei Weise gebunden, zur Hälfte durch Sauerstoff, wie in gewöhnlichen Sauerstoffsalzen, zur Hälfte mit Schwefel, wie len Halogensalzen. Das Quecksilberoxydradical Hg ist direct dem Schwefel des Sulfuryls verbunden und bewahrt die Ver-dung mit einer Energie, welche verglichen werden kann mit , welche es in seinem Cyanid oder Jodid ausübt. Das Queck-eroxydulradical Hg_2 geht dagegen eine Nichtsauerstoffver-dung nie ein, und wenn es mit einem Sulfit in Reaction ten soll, so spaltet es sich in Hg, welches mit dem Sulfuryl verbindet, und Quecksilber, das entweder frei wird oder sich Hypomercurosulfit verwandelt. Auf die weiteren theoretischen gerungen, die Sie aus dieser umfangreichen Untersuchung hin-htlich des Vorganges bei der Reduction durch schweflige ure, bei der Oxydation und *Hydrolyse* (Zersetzung durch sser) der Sulfite ziehen, und welchen Sie als einen Beweis der den Chloriden, Jodiden und Cyaniden vergleichbaren Con-ution der Sulfite betrachten, kann hier nur verwiesen werden. vähnt mag noch werden, daſs Sie auch die früher beschriebenen *foxyde des Selens und Tellurs*[1]) als Sulfite betrachten, in welchen bezw. Te zur Hälfte mit dem Schwefel, zur anderen Hälfte dem Sauerstoff der Sulfurylgruppe in Verbindung steht, wie lie folgende Formel $O_2S-O-Te=Te-O-SO_2$ andeutet. Die loge Constitution der Selenite mit den Sulfiten steht für Sie

[1]) JB. f. 1884, 349; f. 1883, 299.

außer allem Zweifel, wenn auch der aus Silberselenit und Jodäthyl erhaltene *Selenigsäure-Aethyläther* die beiden Aethylgruppen an Sauerstoff gebunden hält. Wenn man berücksichtigt, daß die der Aethylsulfonsäure entsprechende Selenverbindung durch Oxydation nicht erhalten werden kann, so scheint es erlaubt zu sein, auch bei dem Austausch der Silberatome durch Alkylradicale eine Aenderung in der Zusammensetzung der selenigen Säure anzunehmen. Sie heben noch die *Analogien zwischen der Ameisensäure und der schwefligen Säure* und ihrer Verbindungen hervor und geben zum Schluß eine Interpretation der von Carius[1]) bei der Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf Calciumsulfit* beobachteten Bildung von Thionylchlorid, welche, wie Divers schon früher[2]) auseinandergesetzt, für die Annahme von zwei Hydroxylgruppen in der schwefligen Säure nicht beweisend ist.

C. Hensgen[3]) hat wie schon früher Hirzel[4]) die *Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniumdichromat* untersucht. Trägt man mit Wasser angerührtes gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Dosen in eine concentrirte Lösung von Ammoniumdichromat ein, so löst es sich in großer Menge, und die gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten goldglänzende Nadeln oder Blättchen ab, welche die Zusammensetzung $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 . 3(NH_4)_2Cr_2O_7$ besitzen. Beim raschen Erhitzen findet Verpuffung statt; langsam erhitzt verwandeln sie sich zwischen 170 bis 200° in eine schwarze graphitartige Masse, die bei erhöhter Temperatur sich plötzlich unter Zurücklassung von Chromoxyd zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Salzsäure, schwer in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entwickeln sie $^3/_4$ ihres Stickstoffs als Ammoniak; beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein canariengelbes Pulver, welches kein Ammoniak mehr mit Kalilauge entwickelt, und aus der Verbindung $(NHg_2OH_2)_2CrO_4$ besteht. Die Einwirkung des Kalihydrats und des Ammoniaks vollzieht sich daher nach den Gleichungen: $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 . 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 14 KOH$

---

[1]) Ann. Chem. 106, 330; vergl. JB. f. 1885, 360, Anm. 3. — [2]) JB. f. 1885, 360. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 187. — [4]) JB. f. 1852, 421.

$= (NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7K_2CrO_4 + 6NH_3 + 10H_2O$ und $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 8NH_4OH = (NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7(NH_4)_2CrO_4 + 4H_2O$. — Digerirt man *Quecksilberchromat* mit einer concentrirten und heifsen Lösung von *Ammoniumchromat*, so erhält man eine braune Lösung, die, in überschüssiges kaltes Wasser gegossen, einen sehr feinen schwefelgelben Niederschlag absetzt, der die gleiche Zusammensetzung, wie der durch Einwirkung von Kalilauge oder Ammoniak auf die obige Verbindung erhaltene Körper besitzt. Beim Erkalten der mit Quecksilberchromat heifs gesättigten, stark ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchromat setzen sich gelbbraune Krystallkrusten ab, welche eine *Verbindung des Oxydimercuriammoniumchromats mit neutralem Ammoniumchromat* zu sein scheinen, sich jedoch nicht von der Mutterlauge trennen lassen, weil sie sich mit Wasser sofort unter Abscheidung der gelben Verbindung zersetzen.

J. D. van der Plaats[1]) hat die Versuche von Dumas[2]) über den *Sauerstoffgehalt des Silbers* wiederholt, konnte aber zu keinem bestätigenden Resultat gelangen. Das Silber wurde durch Reduction mittelst Ammoniumsulfit dargestellt, danach in einem nicht glasirten Tiegel in einem Sauerstoffgebläse bis zum Kochen erhitzt, und dann auf einmal in ein hohes cylindrisches, mit Wasser gefülltes Gefäfs, auf dessen Boden ein Silbertiegel sich befand, gegossen. Eine genau abgewogene Menge dieses Silbers wurde dann nach einander im Luft-, im Wasserstoff- und Kohlenoxydstrome erhitzt, ohne eine $^1/_{10}$ mg übersteigende Gewichtsdifferenz wahrzunehmen. Beim Erhitzen im Vacuum auf 600° wurde eine kleine Menge Gas entwickelt, welches aber eher aus Luft als aus Sauerstoff bestand. Das Gewicht des Silbers hatte sich dabei nicht geändert, auch wenn das Erhitzen drei Stunden im Vacuum vorgenommen wurde.

G. S. Johnson[3]) erhielt beim Aufbewahren von Silberoxyd, welches über Wasser unter ungenügendem Verschlufs einige Monate

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 212; Ann. chim. phys. Beibl. 10, 574; Ausz. aus Maandblad voor Naturwetensch. 13, 25. — [2]) JB. f. 1878, 304. — [3]) Chem. News 54, 75.

gestanden hatte, gelbe prismatische Krystalle, welche unter der Rothglühhitze schmolzen und dann in Kohlensäure und Silber sich zersetzten. Sie schienen aus Silbercarbonat zu bestehen. Da jedoch keine Angaben über die Schmelzbarkeit des *kohlensauren Silbers* vorliegen, so stellte Er reines Silbercarbonat durch Fällen von Silbernitrat mit Natriumcarbonat her, und constatirte an dem amorphen, weifsen, beim Auswaschen gelblich werdenden Carbonat dasselbe Verhalten. Es schmolz noch vor der Rothglühhitze, ohne Gas zu verlieren, zersetzte sich dann aber stürmisch unter Entwickelung von Kohlensäure. Zur Darstellung des *krystallisirten Carbonats* leitete Er in Wasser, welches das obige Carbonat suspendirt enthielt, Kohlensäure bis zur Sättigung ein. 1 Liter dieser Lösung enthielt bei 15° 0,846 g Ag_2CO_3. Beim Stehen dieser Lösung an der Luft schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch war.

A. Ditte[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die *Verbindungen der Alkalinitrate mit Silbernitrat* ausführlicher veröffentlicht.

H. N. Draper[3]) hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Silbernitrat* genauer untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Der erste Zusatz von Ammoniak zu einer neutralen Silbernitratlösung ruft eine Fällung von Silberoxyd hervor. Wenn die Menge des zugesetzten Ammoniaks gerade genügt, um Ammoniumnitrat zu bilden, so findet die Reaction $2 AgNO_3 + 2 NH_4OH = 2 NH_4NO_3 + Ag_2O + H_2O$ statt, aber späterhin löst sich der gröfsere Theil des Silberoxyds in dem gebildeten Ammoniumnitrat und ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlafst die Bildung von *Silberammoniumnitrat*, $AgNO_3 . 2 NH_3$, ein Resultat, das man auch mit einer Lösung von Silberoxyd in einer Mischung von Ammoniumnitrat und Ammoniak erhält. Diese Verbindung wird beim langsamen Verdunsten in luftbeständigen rhombischen Krystallen erhalten, welche leicht löslich in Wasser sind. Beim Erhitzen schmelzen sie und hinterlassen metallisches Silber. Dieses Ni-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 418. — [2]) JB. f. 1885, 566. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 17, 487.

at ist in der ammoniakalischen Silberlösung enthalten; es t völlig gefahrlos und ganz verschieden von dem aus Silberoxyd id Ammoniak oder auf Zusatz von Kalihydrat zu einer ammoakalischen Silberlösung entstehenden Knallsilber.

F. Raschig[1]) hat das Berthollet'sche *Knallsilber* näher itersucht. Zur Darstellung löst man Silberoxyd in concentrirm Ammoniak und gewinnt daraus das Knallsilber entweder irch Stehenlassen an der Luft, oder durch Erwärmen auf dem 'asserbade, oder durch Fällen mit Alkohol. Die Analyse eschieht durch Behandeln des Knallsilbers mit Säuren, wobei ilbersalz und Ammonsalz entstehen. Am besten eignet sich dazu chwefelsäure, welche namentlich auch das als Verunreinigung nthaltene metallische Silber, das ungelöst zurückbleibt, bestimien läfst. Die Analysen führen in den meisten Fällen auf die usammensetzung Ag_3N, nur in zwei Fällen entsprach das Knallilber der Formel $NHAg_2$. Das häufig beigemengte metallische ilber wird secundär durch Zerfall des Knallsilbers in Stickstoff und ilber gebildet. Von seinen Eigenschaften steht die grofse Exploivität oben an. Die Explosion trat schon ein, als einige Tropfen Wasser direct auf das angefeuchtete Knallsilber fielen. Hat sich uf der Oberfläche eine compacte Kruste gebildet, so explodirt dasselbe sofort, wenn beim Abgiefsen die Kruste zerbricht. Ammoniak löst das Knallsilber langsam auf; in Cyankalium ist es fast augenblicklich ohne Gasentwickelung löslich: $Ag_3N + 3KCN + 3H_2O = 3AgCN + 3KOH + NH_3$.

Spencer B. Newbury[2]) hat das sogenannte *Silbersubchlorid*[3]) nach den verschiedenen Methoden von Cavillier[4]), Wetzlar[5]) und Wöhler[6]) darzustellen versucht, ohne jedoch etwas Anderes zu erhalten, als ein Gemenge von metallischem Silber und *Silberchlorid*. Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so erhält man zunächst einen grauen Niederschlag von fein vertheiltem Silber,

---

[1]) Ann. Chem. 233, 93. — [2]) Am. Chem. J. 8, 196; Chem. News 54, 57. — [3]) Vergl. Bibra, JB. f. 1875, 229. — [4]) Journ. Pharm. 1830, 552. — [5]) Schweigg. Journ. 52, 466. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 30, 3.

welches vollkommen in Salpetersäure löslich ist. Leitet man das Chlor bis nahe zur Sättigung ein, so werden Gemische von Silber und Chlorsilber in wechselnden Verhältnissen erhalten. Wird fein vertheiltes *Silber* mit *Kupferchlorid*lösung behandelt, so wird Kupferchlorür gebildet; löst man es aber in überschüssigem Kupferchlorid, so bleibt weifses Chlorsilber zurück. Wird Silbernitrat mit Zinnchlorürlösung versetzt, so wird zunächst ein weifser Niederschlag von Chlorsilber gebildet, der beim Umrühren sich schwärzt, indem das durch die Umsetzung gebildete Stannonitrat das Chlorsilber zu metallischem Silber reducirt. Auch zahlreiche Versuche, das *citronensaure Silberoxydul* und daraus durch Salzsäure das Silberchlorür zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Nach Seinen Versuchen wird beim Erhitzen des Silbercitrats im Wasserstoffstrome kein Oxydulsalz, sondern Kohlensäure und metallisches Silber gebildet, das sich dem unverändert gebliebenen Salze beimengt.

Th. Rosenbladt[1]) hat die *Löslichkeit einiger Goldchlorid-doppelsalze* bestimmt.

100 Thle. Lösung enthalten wasserfreie Doppelsalze

	bei 10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$NaAuCl_4$ . . .	58,2	60,2	64,0	69,4	77,5	90,0	—	—	—	—
$LiAuCl_4$ . . .	53,1	57,7	62,5	67,3	72,0	76,4	81,0	85,7	—	—
$KAuCl_4$ . . .	27,7	38,2	48,7	59,2	70,0	80,2	—	—	—	—
$RbAuCl_4$ . . .	4,6	9,0	13,4	17,7	22,2	26,6	31,0	35,3	39,7	44,2
$CsAuCl_4$ . . .	0,5	0,8	1,7	3,2	5,4	8,2	12,0	16,3	21,7	27,5

L. Lindet[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über die *Verbindungen des Goldchlorids mit Schwefel- und Selentetrachlorid*, sowie über neue *Lösungsmittel des Goldchlorids* ausführlicher veröffentlicht.

G. Krüfs[4]) hat die *Oxyde des Goldes* näher untersucht. Danach existiren nur drei: das *Goldoxydul*, Au_2O, das *Goldoxyduloxyd*, Au_2O_2 oder AuO, und das *Goldoxyd*, Au_2O_3, während die Existenz eines purpurnen Goldoxyds[5]) von unbekannter Zu-

[1]) Ber. 1886, 2535. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 145, 149. — [3]) JB. f. 1885, 569. — [4]) Ber. 1886, 2541; Ann. Chem. 237, 274 bis 307. — [5]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1068.

mmensetzung, eines Goldhyperoxyds, AuO_2 [1]), und einer Gold-
ure, Au_2O_5 [2]), nicht bestätigt werden konnte. Das *Aurooxyd*
oldoxydul) wird nach den bisherigen Methoden zur Darstellung
ht rein erhalten. Es ist entweder gold- oder, nach der Figuier'-
en Methode [3]) dargestellt, quecksilberhaltig (vergl. die folgende
handlung). Rein erhält man das Aurooxyd durch Reduction
r Golddoppelbromide mit schwefliger Säure in eiskalter Lösung.
hrt man mit dem Zusatze der schwefligen Säure so lange fort,
die letzte Spur der intensiv rothen Farbe der Goldbromid-
ung verschwunden ist, so hat man gerade zwei Drittel der zur
llständigen Reduction zu Metall erforderlichen Menge von
hwefeldioxyd verbraucht. Man erhält derart farblose, in Wasser
liche Verbindungen des Goldbromürs, die sich in der eiskalten
sung unzersetzt erhalten und auf Zusatz von Kalihydrat reich-
he Mengen von Goldoxydulhydrat ausscheiden. Es ist in
uchtem Zustande dunkelviolett, wird jedoch beim Trocknen
er Phosphorpentoxyd grauviolett. Frisch gefällt geht es in
ltem Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung, welche bräun-
ch fluorescirt und ein charakteristisches *Absorptionsspectrum*
it einem Streifen um $\lambda = 587,0$ besitzt. Durch Kochen wird
aus dieser Lösung gefällt. Von Alkalien wird es nur in gerin-
er Menge gelöst, Chlor- und Bromwasserstoffsäure verwandeln
in metallisches Gold und die entsprechenden Auriverbindungen.
egen andere Säuren und Lösungsmittel verhält es sich passiv.
egen 200° verliert es sein Hydratwasser, während der Sauerstoff
rst bei höherer Temperatur entweicht. Bei 250° bleibt reines
old zurück. — *Auroaurioxyd* (Goldmonoxyd), AuO oder Au_2O_2,
rhielt Er durch sehr langsam und allmählich gesteigertes Er-
itzen von reinem Goldhydroxyd auf 160° bis zum Eintreten der
ewichtsconstanz, als feines Pulver von dunkelockergelber Farbe
mit einem Stich ins Violette. Es ist sehr hygroskopisch und
kann nur über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden. Zur Dar-
stellung von reinem *Aurioxyd* (Goldoxyd), Au_2O_3, zersetzt man

[1]) Prat, JB. f. 1870, 379. — [2]) Figuier, Berzeliu's JB. 25, 199. — [3]) Daselbst 25, 189.

1 Thl. Auroaurichlorid mit 50 Thln. Wasser, erhitzt die erhalt
Aurichloridlösung zum Sieden und trägt unter Umrühren f
gepulverte Magnesia alba ein, bis die rothe Farbe des Aurichlo
verschwunden ist. Das gefällte Goldtrihydroxyd wird abfilt
in 20 Thln. Wasser aufgeschlämmt, unter Umrühren mit 10 T
Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 versetzt und 24 Stun
stehen gelassen. Dabei löst sich mit der Magnesia schon
grofser Theil des Goldoxyds, der Rückstand wird nochmals
den gleichen Mengen Wasser und Salpetersäure angerührt
sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auf diese W
ging zwar weit über die Hälfte des Oxyds in Lösung, der R
stand war jedoch absolut frei von Magnesia und konnte d
längeres Auswaschen mit heifsem Wasser vollständig von
petersäure befreit werden. Das reine *Aurihydroxyd*, $Au(OH)_3$,
von ockerbrauner Farbe und in Folge seines äufserst fein
verigen Zustandes ziemlich leicht in Salpetersäure löslich. N
wochenlangem Liegen über Phosphorpentoxyd geht es in
Monohydrat *Aurylhydroxyd*, AuOOH, über, während durch
sichtiges Erhitzen Auroaurioxyd (Goldmonoxyd) erhalten wer
kann. Bei ca. 250° hinterbleibt metallisches Gold.

In einem Nachtrage zu dieser Abhandlung berichtete D
selbe[1]), dafs auch Raschig[2]) in dem mittelst Mercuroni
dargestellten *Goldoxydul*, Au_2O, einige Procente Quecksilber
bindungen gefunden habe, wodurch auch die von Diesem au
stellte Formel $Au_2O.2H_2O$ für das Goldoxydul hinfällig w
dafs ferner Raschig sich überzeugt habe, dafs die von Figu
beobachtete Reduction von Auratlösungen lediglich durch di
der angewandten Natron- oder Kalilauge enthaltenen organisc
Bestandtheile veranlafst worden sei.

F. Raschig[3]) hat die *Verbindungen des Stickstoffs mit (*
näher untersucht. Man kennt bis jetzt drei verschiedene Ox
des Goldes: Goldoxydul, Au_2O, Goldmonoxyd, AuO, und G
trioxyd, Au_2O_3 (S. 483 f.). Alle drei liefern mit Ammoniak explo

---

[1]) Ann. Chem. 237, 304. — [2]) Siehe die folgende Mittheilung
[3]) Ann. Chem. 235, 341 bis 368.

Verbindungen. Von diesen ist die des Goldoxyds seit langer Zeit als *Knallgold* bekannt; die des Oxyduls ist dargestellt, aber nicht untersucht, die des Monoxyds war bisher unbekannt. *Goldoxydul*, $Au_2O . 2 H_2O$ (s. S. 484), erhält man am besten, wenn man nach Figuier[1]) eine von überschüssiger Salzsäure freie Goldchloridlösung mit einer Auflösung von Mercuronitrat in ganz verdünnter Salpetersäure versetzt. Es entsteht sofort ein tiefblauer, fast schwarzer Niederschlag, der frei von Quecksilberchlorür ist, wenn man dafür sorgt, dafs die Flüssigkeit noch Gold gelöst enthält, also gelb gefärbt ist[2]). Wird in Wasser vertheiltes Goldoxydul mit concentrirtem Ammoniak versetzt, so nimmt der blauschwarze Niederschlag sogleich eine tiefschwarze Farbe an und nach ein bis zwei Tagen hat er das Maximum an Ammoniak aufgenommen. Es ist ein *Sesquiauroamin*, $Au_3N . NH_3$, nach der Gleichung: $3 Au_2O + 4 NH_3 = 2(NAu_3 . NH_3) + 3 H_2O$ entstanden. Kocht man dasselbe eine Viertelstunde lang mit Wasser, so ballt es sich zu gröfseren Flocken zusammen und zeigt jetzt die Zusammensetzung Au_3N. Das so entstehende *Triauroamin* ist merkwürdigerweise beständig gegen Säuren. Wenn man Sesquiauroamin mit Essigsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in verdünnter Lösung längere Zeit kräftig kocht, so geht die Ammoniakabspaltung übrigens nicht merklich weiter, als beim Erhitzen mit reinem Wasser. Das Sesquiauroamin ist kein gefährlicher Körper und konnte auch im trockenen Zustande durch Reiben nicht zur Explosion gebracht werden. Es läfst sich daher auch die absolute Zusammensetzung desselben ermitteln. Dieselbe ergab $Au_3N . NH_3 . 4 H_2O$. Das durch Kochen daraus bereitete *Triauroamin* entsprach der Formel $Au_3N . 5 H_2O$; die Veränderung des Sesquiauroamins beim Kochen würde danach in dem Ersatze von $1 NH_3$ durch $1 H_2O$ bestehen. — Die Verbindung des einwerthigen Goldes mit Stickstoff ist analog der mit Jodstickstoff. Beide verlieren beim Behandeln mit Wasser 1 Mol. Ammoniak. Die gleiche Analogie zeigt auch das Gold in seiner Verbindung

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **11**, 336; Berzelius' JB. 25, 189. — [2]) Vergl. Krüfs, diesen Bericht S. 483.

mit *Methylamin.* Läfst man Goldoxydul mit einer wässerigen Methylaminlösung einige Tage in Berührung, so entsteht, während sich ein Theil des Goldoxyduls unter Gelbfärbung auflöst, eine schwarze, wenig explosive Verbindung, CH_3NAu_2. Dieses *Diauromethylamin* ist gerade wie das Dijodmethylamin, CH_3NJ_2, nicht im Stande, sich mit einem Molekül Methylamin zu vereinigen. Auffallend ist hierbei, dafs, wenn man das Diauromethylamin $^1/_4$ Stunde lang kocht, es genau die Hälfte seines Stickstoffs verliert und in eine Verbindung übergeht, die auf 1 N 4 Au enthält. Dimethylamin wird in der Kälte von Goldoxydul nur in ganz unbedeutender Menge aufgenommen; beim Erwärmen tritt Reduction zu metallischem Gold ein. — Das *Goldmonoxyd*, AuO, wurde nach dem Verfahren von Schottländer[1]) dargestellt. Läfst man es einige Tage mit Ammoniak stehen, so ist es in eine explosive *Verbindung* $Au_3N_2 (3\,AuO + 2\,NH_3 = Au_3N_2 + 3\,H_2O)$ übergegangen, welche zwar dasselbe Verhältnifs zwischen Gold und Stickstoff wie das Sesquiauroamin besitzt, von demselben aber sich durch seine Eigenschaften deutlich unterscheidet; vor allem explodirt es mit grofser Heftigkeit und hellem Knall, sobald es im trockenen Zustande gerieben oder gar mit einem heifsen Körper berührt wird. Beim Kochen mit Wasser verliert es auch die Hälfte des Stickstoffs und ballt sich zu schwarzen Flocken zusammen, woraus die verschiedenen Functionen der beiden Stickstoffatome hervorgehen. Auch mit *Methylamin* verbindet sich Goldmonoxyd zu einem schwarzen Körper, CH_3NAu_2O(?), der ebenfalls beim Kochen mit Wasser die Hälfte des Stickstoffs als Methylamin abgiebt. — Das Product des Ammoniaks auf *Goldoxyd* und das ihm entsprechende Goldtrichlorid ist das seit Jahrhunderten bekannte *Knallgold.* Wenn man zu einer *Goldchlorid*lösung einen Ueberschufs von Ammoniak fügt, so fällt sofort ein citrongelber erdiger Niederschlag, der schwer auszuwaschen ist und dann immer noch viel Chlor enthält. Eine etwas chlorärmere Verbindung wird erhalten, wenn man in starke Ammonflüssigkeit unter fortwährendem Umrühren Goldchlorid

---

[1]) JB. f. 1883, 429.

lösung eintropfen läfst, und noch geringer fällt der Chlorgehalt aus, wenn man diese ammoniakalische Flüssigkeit mit dem Niederschlage etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhält und den Körper noch einen Tag hindurch mit frischem Ammoniak stehen läfst. Fällt man Goldchlorid mit einer unzureichenden Menge Ammoniak, so erhält man ein Product, in welchem nach dem Auswaschen Au, N und Cl in nahezu gleichem Verhältnifs enthalten sind, und welches man daher am wahrscheinlichsten durch die Formel Au(NH)Cl ausdrücken kann. Dieses *Auriamidchlorid* scheint in der That in dem aus Chlorgold dargestellten Knallgold enthalten zu sein; wenn man von den Analysen des letzteren die aus dem Chlorgehalte sich ergebende Menge AuNHCl abzieht, so bleiben Gold und Stickstoff im Atomverhältnisse 1:2 übrig, demzufolge *Auridiamin*, AuN_2H_3, das auch aus Goldoxyd und Ammoniak erhalten wird. Die Menge des Goldoxyds, welche mit dem Ammoniak in Reaction tritt, hängt von dem Grade der Vertheilung, somit von der Darstellung des ersteren ab. Goldoxyd, durch Auflösen in Salpetersäure oder Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt, ist zu compact, um viel Ammoniak aufzunehmen; dagegen erhält man Producte von normaler Zusammensetzung, wenn man Goldchloridlösung mit Baryt oder Magnesia fällt und aus den niedergeschlagenen und durch Decantiren gewaschenen Auraten die Basis durch verdünnte Salpetersäure entfernt, sowie das durch Decantiren gewaschene Oxyd mit starkem Ammoniak einige Tage stehen läfst. Die Eigenschaften der aus dem Goldchlorid als auch aus dem Goldoxyd dargestellten Verbindungen stimmen in ihren wesentlichen Eigenschaften überein, nur in der Farbe zeigen sie einen auffallenden Unterschied. Die aus Goldchloridlösungen gefällte ist stets orangegelb, die aus dem Oxyd dargestellte schmutzig olivgrün gefärbt. Das Knallgold ist gegen siedendes Wasser und Säuren, mit Ausnahme natürlich von Salzsäure, viel beständiger als die aus dem Goldoxydul und -monoxyd mit Ammoniak entstehenden Verbindungen. Wenn man es mit Wasser längere Zeit kocht, so färbt es sich etwas dunkler und giebt etwas Ammoniak aus. Desgleichen verhält es sich beim Kochen mit verdünnter Salpeter-

säure. Der Körper wird schmutzigbraun und viel explosiver; es verpufft trocken schon bei der geringsten Berührung. Kocht man Knallgold ¼ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt gar kein Ammoniak aus, dagegen wird unter Braunfärbung Schwefelsäure aufgenommen, so dafs daraus hervorgeht, dafs das Knallgold eine salzbildende Basis ist. Aus dem Verhältnifs 4 Au : 8 N : 1 H_2SO_4 läfst sich schliefsen, dafs mit 1 Mol. Schwefelsäure 4 Mol. Auridiamin in Verbindung getreten sind. Von starken Alkalien wird Knallgold nicht anders zersetzt als durch Wasser. Bezüglich der Constitution des Knallgoldes nahm Dumas an, dafs es durch die Formel $AuN + NH_3$ ausgedrückt werde; später machte Figuier darauf aufmerksam, dafs die von Dumas gefundene Zusammensetzung $2 AuN_2H_3 . 3 H_2O$ ebenso gut in der Formel $Au_2O_3 . 4 NH_3$ ihren Ausdruck finde. Alle diese Ansichten erklären aber das Verhalten des Knallgoldes zu Wasser und verdünnten Säuren nicht. Die Schwierigkeit der Abspaltung des Ammoniaks läfst es in seiner Constitution weder mit den Ammoniakderivaten von Goldoxydul und -monoxyd vergleichen, noch als ein Additionsproduct von Goldoxyd mit Ammoniak auffassen, sondern macht es wahrscheinlich, dafs beide Stickstoffatome mit Gold verbunden sind, wie die folgende Formel $Au(NH)NH_2$ ausdrückt. Setzt man *Methylamin* zu einer *Goldchlorid*lösung, so fällt ein gelber Niederschlag, der sich im Ueberschufs zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit löst. Erwärmt man diese Lösung, so fällt ein brauner Körper in voluminösen Flocken nieder, der sich beim Erkalten nicht wieder löst. Beide Körper enthalten Chlor in grofser Menge. Läfst man gefälltes *Goldoxyd* mit starker Methylaminlösung einige Tage stehen, so nimmt es, während ein Theil sich mit gelber Farbe löst, eine zinnoberrothe Färbung an. Eine Analyse des wenig explosiven Körpers ergab Au : N = 1 : 0,65. Auch diese Verbindung verliert beim Kochen nur ganz wenig Ammoniak. Alle diese Stickstoffverbindungen des Goldes lösen sich leicht in Cyankaliumlösung auf. — Die Angaben von Prat[1]) und Figuier[2]) über *höhere Oxydationsstufen*

---

[1]) JB. f. 1870, 379. — [2]) Berz. JB. 25, 199.

s *Goldes* konnte Er nicht bestätigen. Die von Prat angemmene Existenz eines Golddioxyds, AuO_2, ist vielleicht darch zu erklären, dafs das Goldoxyd nach dem Trocknen nähernd die Zusammensetzung $AuO.OH$ besitzt, und die von guier aus dem Verhalten der alkalischen Goldlösungen, beim chen einen schwarzen Niederschlag von Goldoxydul (nach Ihm ldmonoxyd) abzusetzen, vermuthete Existenz einer Goldsäure, $_2O_5$, findet in der Zusammensetzung der Lösungen keine thatchliche Begründung. (Vergl. auch die vorhergehende Miteilung von Krüss, S. 483.)

E. Prost[1]) hat einige *Salze des Platinoxyds* näher untercht. *Platinnitrat.* Dampft man eine Lösung von Platinoxyddrat in concentrirter Salpetersäure ein, so erhält man einen sten, röthlichen, in Wasser unlöslichen Körper von der Zummensetzung $Pt(NO_3)_2 . 3 PtO_2 . 5 H_2O$. Fügt man zu der ösung des Platinhydrats in Salpetersäure Wasser, so erhält an einen gelben Niederschlag eines Hydrats, $PtO_2 . 3 H_2O$. uf weiteren Zusatz von Wasser zu dem Filtrat entsteht ein eues Hydrat, $Pt_3O_4 . 9 H_2O$, und kocht man die Flüssigkeit nach em Zusatz von Wasser, so erhält man einen Niederschlag von er Zusammensetzung $Pt_5O_{11} . 11 H_2O$. — *Platinperchlorat.* Die ösung des Platinhydrats in Ueberchlorsäure giebt beim Veramfen im Vacuum einen rothen, in Wasser unlöslichen Körper, elcher die Formel $Pt_6ClO_9 . 15 H_2O$ besitzt, und daher weit von der usammensetzung des normalen Chlorats abweicht. *Platinsulfat.* ach der Methode von Davy[2]), Oxydation des Platinsulfürs urch rauchende Salpetersäure, erhält man eine gummiartige asse, welche mit freier Schwefelsäure durchtränkt ist. Dieselbe öst sich in Wasser und diese Lösung bleibt unverändert, wenn ie Salpetersäure nicht ganz entfernt war. Eine Lösung, die nur puren von Salpetersäure enthält, giebt nach einigen Tagen inen geringen Niederschlag. Eine ganz salpetersäurefreie Lösung iebt nach einigen Tagen einen ziegelrothen Niederschlag von

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 414; Bull. soc. chim. [2] **46**, 156. — [2]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1077.

der Zusammensetzung $PtSO_4(OH)_2 . 4Pt(OH)_4 . 3H_2O$. Ko man endlich eine solche salpetersäurefreie Platinlösung, so hält man ein anderes *basisches Sulfat*, $Pt_8(SO_4)O_{13} . 16H$ Auch Seine Versuche, Doppelsalze des normalen Sulfats anderen Metallsulfaten zu erhalten, hatten einen negativen folg. Die mit Ammonium-, Rubidium- und Kaliumsulfat haltenen, mehr oder weniger dunkelbraunen, pulverförmigen Ma enthielten das Platinsulfat schon als basisches Salz. Die sammensetzung des *Platinammoniumsulfats* entsprach der Fo $2(NH_4)_2SO_4 . Pt_3(SO_4)_3 . 25H_2O$, die des *Rubidiumdoppels* $Pt_6Rb_6(SO_4)_4 . 17H_2O$, die des *Kaliumdoppelsalzes* $3K_2S$ $Pt_{10}(SO_4)_2O_{10} . 34H_2O$ und $5K_2SO_4 . Pt_{18}(SO_4)O_{22} . 34H_2O$. Kaliumdoppelsalze sind in Wasser unlöslich, während die and löslich sind.

Th. Wilm [1]) hat, wie Wöhler und Mucklé [2]) in schwarzen, aus sogenannten *Platinrückständen* dargestellten *moniumiridiumchlorid* einen grofsen Platingehalt nachgewie Kocht man dieses Doppelsalz mit Natronlauge, so erhält eine dunkelviolette Lösung, aus welcher durch Wiederansäu und Zusatz von Salmiak eine ganz hellgelbe Fällung von Pla salmiak erhalten werden kann, so dafs man diese Meth zur Trennung und Scheidung der Hauptmenge des Pla empfehlen kann. Während des Kochens mit Natronlauge bi sich ein amorpher, graugelblicher, oft bläulichgrauer Nie schlag, welcher im feuchten Zustande nur zu geringem Th in Salzsäure sich löst, und beinahe alles Iridium neben Pl zu enthalten scheint. Derselbe Körper bildet sich auch, w man statt Natronlauge Kalilauge anwendet. Er verpufft sc bei geringem Erwärmen explosionsartig, was eine Analyse erschwert. Da die erwähnte Methode zu einer genauen T nung der beiden Metalle ungenügend schien, so hat Er Scheidung durch die Cyandoppelsalze von Kalium versucht. Hie erhielt Er eine gröfsere Menge des *Kalium-* und *Kaliumnatri platincyanürs*, welche Er genauer untersuchte. Das unter

---

[1]) Ber. 1886, 950. — [2]) JB. f. 1857, 262.

Namen „Gmelin'sches Salz“ bekannte *Kaliumplatincyanür* läfst sich aus verschiedenen Platinverbindungen erhalten. Wie schon Quadrat[1]) beobachtete, wird dieses Salz von verschiedenartigem Aussehen, namentlich was Färbung, Fluorescenz und Gröfse der Krystalle anlangt, erhalten, und insbesondere scheinen kleine Mengen von Natriumsalzen aufserordentlich verändernd, besonders auf die Färbung, einzuwirken. Aus der mit Natronlauge behandelten Lösung des dunkelrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks wurde nach längerer Digestion mit gewöhnlichem Cyankalium eine intensiv gelb gefärbte, aus langen Nadeln bestehende Krystallisation gewonnen. Krystallisirt man diese unter Zusatz einer geringen Menge Cyankalium um, so erhält man anfangs nur farblose, höchstens schwach meergrün gefärbte Krystalle, die sich jedoch häufig beim Berühren mit dem Glasstabe in ein intensiv gelbes Salz umwandeln. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation gelingt es schliefslich, eine schwach grünlichweifs gefärbte Partie von einer intensiv gelben zu trennen, die ihrerseits beim weiteren Umkrystallisiren immer dunkler gefärbte bis orangegelbe Fractionen liefert. Diese eigenthümlichen Färbungen sind die Folge der Bildung einer Reihe von *Doppelsalzen* von *Kalium-* und *Natriumplatincyanür* in verschiedenen Verhältnissen. Das *reine Kaliumplatincyanür* läfst sich aus Platinsalmiak, Chlorplatinkalium, Platinchlorid und Platinchlorür gewinnen. Als beste Methode hat sich das Eintragen von Platincyanür in kleinen Antheilen in eine kochende, concentrirte Lösung von Cyankalium erwiesen. Man erhält derart das Kaliumsalz in charakteristischen, bläulich fluorescirenden, glatten Nadeln, während dasselbe Salz, aus den drei anderen Verbindungen mit Aetzkali und Cyankalium gewonnen, immer ein anderes Aussehen hatte und meistens sehr lange, einzeln ausgebildete, wasserklare Nadeln mit deutlichem Stich ins Grüngelbe oder Meergrüne vorstellt. In einer dritten Form wird Kaliumplatincyanür erhalten, wenn man die Mutterlauge desselben mit Kupfersulfat fällt und das ausgeschiedene amorphe, grüne bis bläulichgrüne Kupferplatincyanür durch

[1]) JB. f. 1847/1848, 482.

Kochen mit reinem Aetzkali zersetzt. Die so erhaltenen Krystalle bilden lange, durchsichtige, fast farblose, oft meergrüne, strahlig vereinigte Nadeln. Das reine *Kaliumplatincyanür* verwittert an der Luft und verliert schon unter 120° das Krystallwasser, wobei die Krystalle weifslichgelb, beim Erkalten hellgelb werden. Das orangegelbe Doppelsalz von Kalium- und Natriumplatincyanür verwittert dagegen nicht. Bei 120° verliert es gleichfalls das Krystallwasser und ist dann weifslichgelb bis mattgelb gefärbt. In diesem Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es strohgelb, hellbraun, schliefslich rein braun gefärbt. Durch Wasseraufnahme nimmt es beträchtlich an Gewicht zu, geht aber wieder, auf 120° erhitzt, in das ursprüngliche gelbe Salz über. Bemerkenswerth ist die aufserordentliche hygroskopische Eigenschaft beider Salze im wasserfreien Zustande. Nach 12 stündigem Stehen über Wasser haben beide Salze ihr Krystallwasser wieder aufgenommen, so dafs man dieses Verhalten zur Bestimmung des Krystallwassers benutzen kann. Das krystallisirte *Kaliumplatincyanür* hat die Zusammensetzung $Pt(CN)_4K_2 . 3H_2O$, das *Natrium-Kaliumplatincyanür* $Pt(CN)_4K_2 . Pt(CN)_4Na_2 . 6H_2O$. Durch Erwärmen der Lösung des gelben Doppelsalzes kann man wieder farblose Krystalle des reinen Kaliumsalzes erhalten, so dafs eine vollständige Vertretung von Natrium durch Kalium stattfindet.

Derselbe[1]) hat die *Halogenadditionsproducte des Kaliumplatincyanürs*, welche zuerst von Knop[2]) dargestellt und besonders von Hadow[3]) untersucht wurden, eingehender studirt. Zur Darstellung der *Salzsäureverbindung* wird eine aus irgend einer Platinverbindung mit einem Ueberschufs chemisch reinen Cyankaliums frisch bereitete Auflösung von Gmelin'schem Salz mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich sehr bald aufserordentlich feine, wie Spinnengewebe verfilzte Krystallnadeln von rothem Kupferglanz abscheiden, die man durch Absaugen und vorsichtiges Umkrystallisiren aus kaltem Wasser reinigen kann. Diese Reinigung wird oft erschwert durch eine Beimengung eines gelblichweifsen, amorphen

---

[1]) Ber. 1886, 959. — [2]) Ann. Chem. 43, 112. — [3]) JB. f. 1860, 227.

derschlags, der wahrscheinlich aus einem Hydrat des Platinnürs besteht. Die *Additionsproducte von Chlor und Brom* bilden n derart leicht und stellen eine so auffallende Erscheinung r, dafs sich ihre Bildung als ein effectvoller *Vorlesungsversuch* pfiehlt. Es genügt ein Ueberblasen von Chlor oder Brom, um s einer farblosen Lösung ein in prachtvoll kupferglänzenden ystallen sich ausscheidendes Salz zu erhalten. Hat man vernntere Lösungen, so mufs man sich hüten, die Chlorirung zw. Bromirung zu weit gehen zu lassen, weil sich sonst nach ein farbloses Perchlorproduct bildet. Ist das meiste Salz die kupferrothe Verbindung übergeführt, so wird schnell filirt. Je schneller dieses geschieht, um so leichter gelingt die indarstellung; später stören die Ausscheidungen von Chlord Bromkalium und des schleimigen, amorphen Körpers. Alle ei Körper bilden feine prismatische Nadeln von ausgezeichnetem pferrothem Metallglanz, der namentlich unter dem Mikroskop sonders schön auftritt; sie lösen sich in Wasser zu einer blosen Lösung auf; die des Bromproducts hat meist einen ich ins Gelbe. Gegen 120° verlieren sie ihr Krystallwasser ter Aenderung der Farbe in Dunkelblaugrün, nur die Bromrbindung, die ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure darstellt wurde, wird beim Trocknen weifslich oder graugelb. e Salze sind luftbeständig, die getrockneten nehmen das asser wieder aus der Umgebung auf. Alkalien oder kohlenure Alkalien entziehen ihnen sehr leicht das Halogen oder Salzsäure, auch aus Jodkalium wird dadurch sofort Jod i gemacht. Die Analyse ergab für die *Salzsäureverbindung* $t(CN)_4K_2 . 3H_2O]_3 . HCl$, für die *Chlorverbindung* $[Pt(CN)_4K_2 .$ $I_2O]_3 . Cl$, für die *Bromverbindung* $[Pt(CN)_4K_2 . 3H_2O]_3 . Br$.

W. Gibbs[1]) hat den von Schützenberger[2]) durch Einkung von Phosphorchlorid auf Platinschwamm und Bendeln mit Wasser erhaltenen *Chlorplatinphosphorsäuren* anae Verbindungen dargestellt, in welchen das Platin durch *lladium*, *Iridium*, *Ruthenium* und *Osmium* ersetzt ist. Es ist

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 289. — [2]) JB. f. 1870, 384.

ihm ferner gelungen, auch den Phosphor durch *Arsen*, *Antimon* und *Vanadin* zu ersetzen. Er hat Verbindungen erhalten, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden müssen: $As_2O_3 . 3(As_2O_3 . 2PtO) . 5(NH_4)_2O . 7H_2O$ und $(As_2O_3 . 2PtCl_2)K_2O . 2H_2O$. Werden diese Verbindungen mit sauren *Wolframaten* oder *Molybdaten* gekocht, so bilden sich complexere Verbindungen, welche die Formeln $24WO_3 . As_2O_3 . 3(As_2O_3 . 2PtCl_2) . 12Pt(NH_3)_4O . 60H_2O$ und $22WO_3 . 3As_2O_3 . 3(As_2O_3 . 2PtO) . 6Pt(NH_3)_4O . 40H_2O$ besitzen. Eine schöne hellgrüne *Molybdänverbindung* hat die Formel $12MoO_3 . As_2O_3(As_2O_3 . 2PtO) . 2Pt(NH_3)_4O . 27H_2O$. Diese sämmtlichen Verbindungen enthalten das Oxyd des *Platinotetramins*, $Pt(NH_3)_4O$, als Basis. Sie werden erhalten, indem man das grüne Magnus'sche Salz, $Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2$, mit Arsenosowolframaten oder Arsenosomolybdaten kocht. Aehnliche Reihen scheinen erhalten zu werden, wenn man Arsenosophosphowolframate und Arsenosophosphomolybdate mit Platinchlorid oder dem Tetraminsalz digerirt oder kocht.

F. P. Miles [1]) hat die Bildung von leicht schmelzbarem *Platinsilicium* nachgewiesen, wenn ein Gemisch von Fluorsilicium und Kohlenoxydgas durch eine hellrothglühende Platinröhre hindurchgeleitet wurde, welche mit Magnesia ausgefüttert war. Kohlenoxyd und Fluorsilicium ohne die Gegenwart der Magnesia, als auch Fluorsilicium und Magnesia ohne Kohlenoxyd waren nicht im Stande, Platinsilicium zu erzeugen. Es scheint daher, daſs bei der angewandten Temperatur zur Zersetzung des Fluorsiliciums neben einem reducirenden Agens auch noch ein stark basischer Körper zur Bindung des Fluors zugegen sein muſs.

S. M. Jörgensen [2]) hat Seine [3]) Untersuchungen über die *Rhodiumammoniakverbindungen* fortgesetzt. — *Roseorhodiumsalze*. Diese wahrscheinlich schon von Claus [4]) unter den Händen gehabten Verbindungen bilden sich aus den Purpureosalzen durch Kochen mit Natron, theilweise auch mit Ammoniak, sowie bei Behandlung der Halogenpurpureosalze mit Silberoxyd und Wasser. —

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 428. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 394 bis 423. — [3]) JB. f. 1882, 360; 1883, 440. — [4]) JB. f. 1855, 433.

oseorhodiumnitrat, $(Rh_2, 10NH_3 . 2H_2O) . (NO_3)_6$. Zur Darstellung ersetzt man die concentrirte Lösung des Roseorhodiumhydrats mit 2 bis 3 Vol. zur Hälfte verdünnter Salpetersäure, wonach sich sogleich ein weifser, prächtig glänzender Niederschlag des Nitrats abscheidet, der zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Er ist schneeweifs mit einem Stich ins Grünlichgelbe, unter dem Mikroskop fast ausschliefslich in quadratischen Tafeln erscheinend. Aus der wässerigen Lösung scheidet concentrirte Salpetersäure das Salz als vier- oder sechsstrahlige Aggregate von Prismen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° ab. Ueber Schwefelsäure verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei 100° schnell 2 Mol., geht aber dabei in *Nitratopurpureorhodiumnitrat* über. Derselbe Uebergang findet auch bei längerem Aufbewahren statt. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure gefällt; verdünnte Salzsäure fällt nicht; mehrere Volumen concentrirter Salzsäure scheiden Roseochlorid in ziemlich schlecht ausgebildeten, octaëdrischen Krystallen ab; verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt Roseobromid in octaëdrischen Krystallen. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium vollständig als Roseojodid; verdünnte Schwefelsäure scheidet körnig krystallinisches Nitratsulfat in mikroskopischen Octaëdern ab. Kieselflufssäure fällt auch in verdünnter Lösung sehr kleine Octaëder von Nitratfluorsilicat. Wasserstoffplatinchlorid scheidet einen schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag von Nitratplatinchlorid, bei Gegenwart von Schwefelsäure einen prächtig seideglänzenden, chamoisgelben Niederschlag von Sulfatplatinchlorid ab. Wasserstoffgoldchlorid giebt einen seideglänzenden gelben Niederschlag von langen, schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln; Natriumquecksilberchlorid einen schneeweifsen, seideglänzenden Niederschlag von vielerlei Aggregaten, häufig vierstrahligen Sternen. Dinatriumphosphat fällt nicht, Natriumpyrophosphat einen weifsen, amorphen Niederschlag, im Ueberschufs sich lösend, aber bald wieder vollständig als seideglänzende, sechsseitige Tafeln von *Natriumroseorhodiumpyrophosphat* sich abscheidend. Natriumdithionat fällt nicht, Kaliumchromat giebt einen chrom-

gelben, aus sehr kleinen, dünnen, häufig garbenförmig vereinigt Nadeln bestehenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt zuer nicht, beim Schütteln entsteht ein reichlicher ziegelbraun Niederschlag. Ferricyankalium giebt einen rothbraunen Niede schlag von augitähnlichen Prismen. Kobalti- und Chrom cyankalium verhalten sich ähnlich. — *Roseorhodiumnitratplati chlorid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)(NO_3)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, erscheint i schön orangegelben, wie das Kobaltsalz in unregelmäfsigen, häuf zu vier verwachsenen Prismen. Es verliert nichts neben Schwefe säure, bei 100° leicht 2 Mol. Wasser, dann sehr langsam d übrigen zwei, wobei es in *Nitratopurpureorhodiumplatinchlor* übergeht. — *Roseorhodiumbromid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)Br_6$, en steht beim Fällen des Hydrats mit concentrirter Bromwasse stoffsäure, sowie beim Kochen des Chlorpurpureochlorids m Natronlauge und Versetzen mit Bromwasserstoff als fast weifs schwach blafsgelbes Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern od sechsseitigen Tafeln bestehend, welches das Wasser erst bei 10 verliert und in Bromopurpureobromid übergeht. Es löst si leicht in kaltem Wasser; die Lösung verhält sich gegen die meist Reagentien wie die des Nitrats. Natriumplatinbromid giebt dan einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, unter dem Mikrosk als ein Gemenge von ziemlich grofsen, sechsseitigen, durch Pyı midenflächen zugespitzten Prismen und kleinen quadratisch Tafeln erscheinend. Wasserstoffplatinbromid, mit verdünnt Schwefelsäure vermischt, liefert dagegen einen prächtig gol glänzenden Niederschlag von sechsseitigen Tafeln. Wasserste goldchlorid erzeugt eine dunkle, metallglänzende Fällung v Rhomboëdern und sechsseitigen, nicht dichroïtischen Tafe Wasserstoffgoldbromid mit Magnesiumsulfat giebt sehr bald ein fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulär stark dichroïtischen Tafeln. Natriumquecksilberbromid erzeu in der verdünnten Lösung beim Stehen seideglänzende, dün farblose Nadeln. Kieselflufssäure fällt nicht; ganz wenig Wei geist fällt jedoch aus dem Gemisch sehr kleine, weifse, schlec ausgebildete Nadeln. Kaliumchromat färbt die concentri Lösung dunkel und scheidet beim Stehen einen orangeroth

rschlag undeutlicher Krystallwarzen ab. — *Roseorhodiumsulfat*, 10 NH_3, 2 H_2O)$(SO_4)_3$. 3 H_2O, entsteht beim Uebersättigen ydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von wenig geist als ein fast weifser Niederschlag von sehr kleinen drischen Krystallen, welche aus kochendem Wasser umallisirt werden können. Im Gegensatz zu anderen Roseo- geht es hierbei nicht in Purpureosalz über. Es bildet e grofse quadratische Prismen, durch eine quadratische mide zugespitzt, isomorph mit Roseokobaltsulfat. Die kleineren alle sind fast weifs, die gröfseren zeigen einen Stich ins liche. Bei 100° verliert es schnell 4, dann langsam noch $^1/_2$ Mol. er, wobei neben etwas Luteorhodiumsulfat wesentlich Sulfatoureorhodiumsulfat entsteht. Es ist ziemlich schwer löslich ltem, weit leichter in heifsem Wasser. Die Lösung zeigt leichen Reactionen wie das Nitrat und Bromid, nur mit Jodn entsteht ein gelblichweifses, schweres Krystallpulver von skopischen, wohl ausgebildeten Octaëdern des *Roseojodid-ts*, (Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O) $J_2(SO_4)_2$. — *Roseorhodiumsulfatplatin-d*, (Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)$(SO_4)_2$ $PtCl_6$, ist ein prächtig seideender, hellchamoisgelber Niederschlag von dünnen, sechsen Tafeln, isomorph mit den entsprechenden Roseo- und salzen von Kobalt und Chrom; bei 100° verliert es nur n von Wasser. — *Roseorhodiumorthophosphat*, (Rh_2, 10 NH_3,)$(PO_4H)_3$. 4 H_2O, bildet sich beim Neutralisiren des Roseots mit 10 proc. Phosphorsäure in schwach hellgelben, fast en Krystallen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, er in heifsem, die bei 100° leicht 5 Mol. Wasser verlieren. — *iumroseorhodiumpyrophosphat*, (Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)$(P_2O_7Na)_2$. O. Man neutralisirt die Roseohydratlösung fast vollständig alzsäure und versetzt mit pyrophosphorsaurem Natron, bis uerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Beim n oder rascher beim Umrühren scheidet sich dann das elsalz krystallinisch ab. Es ist ein schneeweifser, prächtig glänzender Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, ltem Wasser sehr schwer löslich, und nicht wie das Kobaltzum Verwittern geneigt, der über Schwefelsäure schnell

16 Mol. Wasser verliert, die übrigen 7 langsam beim weiteren Stehen. — *Roseorhodiumkobalticyanid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)Co_2(CN)_{12}$. Man versetzt die schwachsaure Lösung des Sulfats mit 3 proc. Kobalticyankaliumlösung. Beim Stehen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, blafsgelben, scharf ausgebildeten, in Wasser kaum löslichen Krystallen von der gewöhnlichen Gestalt ab, die über Schwefelsäure nur Spuren, bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren. — *Nitratopurpureorhodiumsalze. Nitratopurpureorhodiumnitrat*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_3)_2](NO_3)_4$, wird sehr leicht durch Erhitzen des Roseonitrats auf 100°, oder beim Lösen desselben in heifsem Wasser, Versetzen mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, Erhitzen des Gemisches einige Zeit im Wasserbade und Erkaltenlassen erhalten. Es bildet sodann kleine, nicht gut ausgebildete Octaëder mit den basischen Endflächen, die in Masse fast weifs mit einem Stich ins Grünlichgelbe erscheinen. Es verliert nur Spuren über Schwefelsäure oder bei 100°. Beim Erhitzen über der Lampe verpufft es plötzlich. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in Weingeist nicht löslich. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung gekocht, so geht das Salz in Roseonitrat über. Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz als weifsen Niederschlag, mit halbverdünnter Salzsäure das Nitratochlorid als weifsen Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid fällt sie chamoisgelb, Kieselflufssäure nicht. Natriumdithionat scheidet sehr bald das Nitratodithionat als weifsen, glänzenden Niederschlag ab. Kaliumchromat giebt nach kurzem Stehen einen gelben, körnig blätterigen, glänzenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt orangegelb, Natriumquecksilberchlorid ein Magma weifser seideglänzender Nadeln. Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium fällen nicht. — *Nitratopurpureorhodiumchlorid*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_3)_2]Cl_4$. Die Lösung des Nitrats wird in 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfiltrirt, und der grünlichgelbe Niederschlag zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die octaëdrischen, auch unter dem Mikroskop sehr kleinen Kryställchen lösen sich in kaltem Wasser schwierig, doch etwas leichter als das Nitrat. Die Lösung zeigt dieselben Reactionen wie d

Nitrat, nur dafs wegen der gröfseren Concentration Kieselflufssäure nach kurzem Stehen einen Niederschlag erzeugt. Jod in Jodkalium giebt einen gelben Niederschlag von Nitratojodid. — *Nitratopurpureorhodiumdithionat*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_3)_2](S_2O_6)_2 \cdot 2\,H_2O$, ist ein schneeweifser, seideglänzender, aus Xförmigen Aggregaten bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. — *Xanthorhodiumsalze. Xanthorhodiumnitrat*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2](NO_3)_4$. Man erhitzt 5 g Chlorpurpureochlorid mit 50 ccm Wasser und 30 ccm Natronlauge von 7 Proc. Hydrat auf dem Wasserbade, bis Alles gelöst ist, versetzt dann die erkaltete Lösung mit 10 g reinem Natriumnitrit und schliefslich nach und nach mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure, wobei sich das Salz als fast rein weifses Krystallpulver ausscheidet. Es läfst sich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser reinigen, wird aber hierbei nicht in besonders gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es verliert beim Trocknen kein Wasser, beim stärkeren Erhitzen zerfällt es noch lange vor der Glühhitze unter starker Feuererscheinung. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht, in Weingeist nicht löslich. Auch nach anhaltendem Kochen zeigt es noch die gewöhnlichen Reactionen, während das Nitratonitrat leicht in Roseonitrat übergeht. Ebenso beim Kochen mit Ammoniak, Schwefelammonium, 20 proc. Natronlauge wird es nicht verändert. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, in concentrirter von 1,4 spec. Gewicht löst es sich unverändert auf. Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nahezu vollständig und unverändert gefällt; verdünnte und concentrirte Salzsäure fällen nicht, erst bei längerem Stehen setzen sich einzelne glänzende Krystalle, schiefe Octaëder oder Prismen ab. Concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen Octaëdern. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet alles Xanthosalz als weifsen krystallinischen Niederschlag ab. Wasserstoffplatinchlorid giebt einen chamoisgelben, Kieselflufssäure einen weifsen seideglänzenden, Natriumquecksilberchlorid einen weifsen voluminösen, aus dünnen, farrenkrautartig verwachsenen

Nadeln bestehenden Niederschlag. Wasserstoffgoldchlorid scheidet gelbe, glänzende Krystallkörner ab, unter dem Mikroskop als kurze, wohl ausgebildete Prismen erscheinend. Natriumdithionat liefert einen weifsen, deutlich nadeligen Niederschlag; Kaliumchromat einen gelben, aus rhombischen, fast quadratischen Tafeln bestehenden, Kaliumdichromat einen orangefarbenen, seideglänzenden, nadeligen, Ferrocyankalium einen grofskrystallinischen, weifsgelben, Ammoniumoxalat einen weifsen Niederschlag. Ferricyankalium, Natriumphosphat und -pyrophosphat fällen nicht. — *Xanthorhodiumchlorid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,Cl_4$, wird wie das Nitrat, nur unter Anwendung von Salzsäure statt Salpetersäure dargestellt; aus dem Nitrat läfst es sich durch Einfiltriren der Lösung in halbverdünnte Salzsäure und Waschen mit Salzsäure und Weingeist als gelblichweifses Krystallpulver erhalten, von kleinen, schiefen, schlecht ausgebildeten Octaëdern, die sich erheblich leichter in Wasser als das Nitrat lösen. Die Lösung giebt dieselben Reactionen wie das Nitrat. Mit Silberoxyd und Wasser entsteht eine Lösung von *Xanthorhodiumhydrat*, die stark alkalisch reagirt und ohne Zersetzung gekocht werden kann. — *Xanthorhodiumplatinchlorid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,2\,PtCl_6$, ist ein chamoisgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, gezahnten Nadeln bestehend, sehr wenig löslich in Wasser. — *Xanthorhodiumbromid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,Br_4$, bildet ein weifses krystallinisches Salz, unter dem Mikroskop als undeutliche, vielfach zusammengewachsene Octaëder erscheinend, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. — *Xanthorhodiumdithionat*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,(S_2O_6)_2\,.\,2\,H_2O$, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop anscheinend aus Prismen bestehend, die bei 100° wasserfrei werden. — *Xanthorhodiumsulfate*. Das *normale Salz*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2](SO_4)_2$. Durch Zusammenreiben von Xanthorhodiumchlorid mit 3 Thln. kalter concentrirter Schwefelsäure und Versetzen des entstandenen farblosen Syrups mit 12 Thln. kaltem Wasser wird ein Magma langer, farbloser Krystalle des sauren Sulfats erhalten, das mit Alkohol gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit Weingeist bis zur eben bleibenden Trübung versetzt wird. Beim langsamen Erkalten scheiden sich

dann prachtvolle, mehrere Centimeter lange, flache, ziemlich breite, glänzende Nadeln des normalen Sulfats ab, das beim Erhitzen decrepitirt und sich in stärkerer Hitze plötzlich zersetzt, obgleich nicht so gewaltsam wie das Nitrat. Es löst sich langsam in kaltem Wasser, leichter in warmem. Die Lösung giebt die Reactionen der Xanthosalze. Mit Jod in Jodkalium liefert die etwas concentrirte Lösung sogleich einen prächtig dunkelgrünen, canthariden-glänzenden Niederschlag von deutlichen Krystallen, unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, rectanguläre Prismen sich erweisend. Die dünneren sind mit blutrother Farbe durchsichtig, die dickeren undurchsichtig und dichroïtisch. Das *saure Salz*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)](SO_4)_2 . 3\,H_2SO_4$, bildet sich auf die oben angegebene Weise. Auch aus dem Nitrat wird es ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die Lösung in 17 proc. Schwefelsäure einfiltrirt, das Ganze bis nahe zum Sieden erwärmt, und dann in Antheilen mit 95 proc. Weingeist erwärmt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig in langen, weifsen, blanken Nadeln ab. Bei 100° erleidet es keine Veränderung. Bei 120° tritt langsame Zersetzung ein; beim vorsichtigen Erhitzen über der Lampe wird es im Gegensatz zum normalen Salz ruhig zersetzt. Es löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Die Lösung zeigt stark saure Reaction; Weingeist scheidet aus derselben das normale Salz ab. *Xanthorhodiumsiliciumfluorid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,2\,SiF_6$, ist ein schneeweifser, seideglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln erscheinend. *Xanthorhodiumoxalat*, $[(Rh_2, 10\,NH_3) . (NO_2)_2]\,2\,C_2O_4$, ein weifser Niederschlag, zeigt unter dem Mikroskop Prismen mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzförmig verwachsen. Beim plötzlichen Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter, wiewohl auch schwer löslich in kochendem; in verdünnter Essigsäure löst es sich unter Freiwerden von Oxalsäure.

C. Vincent[1]) hat Verbindungen des *Rhodiumsesquichlorids*

---

[1]) Compt. rend. 101, 322; J. pr. Chem. [2] 33, 207.

mit salzsaurem Methylamin, Dimethylamin und Trimethyl dargestellt. Das *salzsaure* ***Methylamin-Rhodiumchlorid***, **Rh**
$(CH_3NH_2 . HCl)_8$, krystallisirt in dünnen, **radial angeord** Prismen von dunkelgranatrother **Farbe** ohne **Wasser und** bei 140° noch unverändert. — *Salzsaures* ***Dimethylamin-Rhod*** *chlorid*, $Rh_2Cl_6 . [(CH_3)_2NH . HCl]_6 . 3H_2O$, scheidet sich **in den** dunkelrothen, orthorhombischen Prismen aus. — ***Salzsaures*** *methylamin*-***Rhodiumchlorid***, $Rh_2Cl_6 . [(CH_3)_3N . HCl]_6 . 9$ bildet granatrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen, **die** beständig sind. Alle drei Doppelverbindungen **schmelzen** nächst in der Hitze und zersetzen sich unter Schäumen, **in** mit Kohle gemengtes Rhodium zurückbleibt.

Organische Chemie.

Allgemeines.

O. Lehmann [1]) berichtete über mikrophysikalische Untersuchungen. Er beobachtete Dimorphie bei *Monojodchinolin* [2]) monosymmetrisch stabil); *Monojodchinolinmethylchlorid* [3]) (asymmetrisch stabil, rhombisch [?] labil); *Limonentetrabromid* und *Terpentetrabromid* [4]), *α-naphtylaminsulfosaurem Natrium* [5]), *p-Monochlorchinolindichromat*, $(C_9H_6ClN)_2Cr_2O_7$; bei *chlorsaurem Silber* und Mischkrystallen desselben mit Kalium- und Natriumchlorat; *Cinamenylacrylsäure* [6]); *Carbostyril* [7]); *Mandelsäure*; *Benzoin*; *Phenylcrotonsäure*. Ueber die gegenseitigen Beziehungen der dimorphen Formen dieser Verbindungen und ihre Wachsthumserscheinungen machte Derselbe eine Reihe interessanter Bemerkungen, auf die hier verwiesen werden mufs. Er bemerkt unter anderem, dafs labile Formen im Allgemeinen leichter löslich sind, was auch bei der Analogie der Vorgänge des Lösens und Schmelzens erwartet werden darf, und dafs stabile Formen wohl allgemein vollkommenere und stärker lichtbrechende Krystalle darstellen. — Der Inhalt einer Anzahl folgender Mittheilungen kann nur angedeutet werden. Er bespricht optische Erscheinungen in geprefstem *Kautschuk*; Er beobachtete, dafs *Ammonium-*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 377. — [2]) Dieser JB.: arom. Amine. — [3]) Daselbst. [4]) JB. f. 1884, 690. — [5]) Siehe Witt, diesen JB.: arom. Sulfosäuren. — [6]) JB. f. 1877, 791. — [7]) JB. f. 1880, 869.

chlorid und *Roseokobaltchlorid*, *Ammoniumnitrat* und *Roseoko*
nitrat Mischkrystalle bilden. — *Zwillingsbildung durch W*
ist nicht möglich; wo man sie beobachtet zu haben glaubte,
wo man eine Zwillingsgrenze sich verschieben sah, lag nicht
solche, sondern die Grenze zweier physikalisch isomeren
ficationen vor. — *Gefärbte Krystalle* scheinen stets als *M*
krystalle aufzufassen zu sein, eine künstliche Färbung von
stallen ist nicht gelungen. — Betrachtet man die *Krystallisa*
kraft als Resultirende der Molekularkräfte, so müfste die
den Ecken und Kanten kleiner sein als auf den Flächen;
steht im Widerspruch die Bildung der Krystall-Skelette
Trichiten. Auch die leichtere Ausscheidung der Krystall
spitzen oder rauhen Körpern scheint dem zu widerspre
eine Erklärung wird in diesem Fall durch die Annahme
Gascondensation versucht. — *Magnesiumplatincyanür* kann b
werden, um die *Dissociation* eines wasserhaltigen Salzes in
riger Lösung zu demonstriren. — *Kobaltchlorür* vereinigt
mit aromatischen Basen zu charakteristisch gefärbten Kryst
welche als mikrochemische Erkennungsmittel der Basen ver
werden könnten. — Zur Erklärung der *Siede-* und *Krystallisa*
verzüge wird angenommen, dafs für Dampf- oder Krystallbi
eine gröfsere Anzahl von Molekülen in bestimmtem Beweg
zustande zusammenkommen müssen. — Bei *Mikrophotographi*
ein Töpler'scher Schlierenapparat empfohlen zur passende
leuchtung. — Ueber Vorwärmen und Conserviren der Präp
über Oberflächenspannung und Lichtreflexion an Schlieren w
Bemerkungen gemacht. — Zur Beobachtung, wie sich die
lichkeit mit dem Druck ändert, kann die Cailletet'sche
benutzt werden. — Die *Farbstoffabsorption* durch quellbare K
ist ein physikalischer, nicht ein chemischer Vorgang. — D
gleiche *Löslichkeit* an verschiedenen Krystallflächen steht im V
spruch mit den Principien der mechanischen Wärmetheo
Die Bestimmung der Oberflächenspannung von *Flüssig*
der Dampftension und der Ausdehnung derselben, sowie
Compressibilität in mikroskopisch engen Capillaren; die
skopische Bestimmung der Elasticität von *Krystallen* aus Bie

versuchen besprach Er zum Schlufs. — Geschmolzenes *Eisenoxydulоxyd* leitet nach Lehmann metallisch.

E. Duclaux[1]) bemerkt, dafs die unter dem *Einflufs von Licht bewirkten Oxydationsvorgänge* sehr oft in demselben Sinne verlaufen, wie die durch niedere Organismen bewirkten Spaltungen; auf Näheres mufs verwiesen werden.

Edv. Hjelt[2]) hat die *intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen* monographisch behandelt. Aus dem Schlufscapitel der umfangreichen Abhandlung (66 Seiten), welche durch die jenen Reactionsvorgang betreffende Litteraturzusammenstellung interessant ist, ist der leitende Gedanke des Werkes zu erkennen. Er sagt dort, dafs die allgemeinen Bedingungen für die intramolekulare Wasserabspaltung noch nicht klar liegen, dafs es für dieselbe jedoch wesentlich auf die Stellung der austretenden Elemente im Molekül, weniger auf die Natur der Verbindungen ankommt. Räumliche Verhältnisse müssen eine Rolle spielen, um das Entstehen der fünf- und sechsgliederigen Atomverkettungen zu begünstigen (? *F.*).

C. Willgerodt[3]) hat die Fähigkeit der Elemente, als *Halogenüberträger*[4]) zu wirken, umfangreich geprüft und zwar für *Chlor* gegenüber *Benzol*. Er unterscheidet addirende und substituirende Ueberträger; zu den ersteren gehören *Thonerdehydrat, Alaun*. Die substituirenden Ueberträger vermögen Tri-, Tetra- oder Pentahaloide zu erzeugen. Er vermuthet ferner einen Zusammenhang der Fähigkeit der Elemente, Halogene zu übertragen, mit deren Stellung im periodischen System und spricht dies in dem Satze aus: „Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer *Atomgewichte* und sobald sie in einer natürlichen Gruppe begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höherem Atomgewicht eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen. Unter

[1]) Compt. rend. **103**, 881. — [2]) Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen. Helsingfors 1888. — [3]) J. pr. Chem. [2] … — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 582.

den folgenden untersuchten Elementen: Na, Cu, Ag, Au, — Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, — B, Al, Tl, — C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, — O, S, Cr, Se, Mo, Te, W, — Cl, Mn, Br, J Fe, Co, Ni, Pt erweisen sich Al, Tl, Sn, Sb, Mo, Te, J, Fe gute, Au, Bi, S, Br als weniger gute Halogenüberträger. Wirkungsweise erklärt Willgerodt durch die Annahme Molekularadditionen mit den aromatischen Verbindungen, we durch die Halogene weiterhin leichter angegriffen werden; Auffassung, welche auch von Gustavson[1]), Page[2]), s Scheufelen[3]) vertreten ward.

L. Meyer[4]) wendete sich gegen den oben citirten Satz Willgerodt; Er weist z. B. darauf hin, dafs das Wolfram, wohl dieselben Verbindungsformeln bildend wie Molybdän, *Chlorüberträger* ist, und macht die Bemerkung, dafs meist ein Element jeder Gruppe die Eigenschaft, Halogene zu ü tragen, in hervorragendem Grade besitze. — Willgerodt[5]) dem gegenüber für Seine Ansicht nochmals ein.

R. Anschütz[6]) hat Seine im Verein mit mehreren arbeitern ausgeführten Untersuchungen[7]) über Wirkungen *Aluminiumchlorids* zusammengefafst; Folgendes ist den früh Referaten nachzutragen. — *Acetylendibromid*[8]) (Siedep 110 bis 111°) reagirt mit *Benzol* bei Gegenwart von Alumini bromid unter Bildung von *Dibenzyl* und *Anthracen*; die Reac wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt; bei wendung von Aluminiumchlorid an Stelle des Bromids w neben jenen Körpern *Vinyltribromid* isolirt. — *Acetylidendibro* (Siedepunkt 90 bis 91°) liefert, wie auch Demole[9]) fand, Benzol und Aluminiumchlorid das unsymmetrische *Diphe äthylen*, welches leicht Brom addirt und ein bei 40° schmel des, in langen Prismen krystallisirendes *Monobromdiphenyläth* vom Siedepunkt 165 bis 175° (bei 11 mm Druck) giebt. Diphe äthylen destillirt bei 162° bei 15 mm Druck als farblose Flü

[1]) JB. f. 1878, 380. — [2]) JB. f. 1884, 469. — [3]) JB. f. 1885, 58 [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 502. — [5]) J. pr. Chem. [2] 34, 547. — [6]) Ann. C 235, 150. — [7]) JB. f. 1884, 472, 561; f. 1885, 671. — [8]) JB. f. 1883, 50 [9]) JB. f. 1880, 474.

eit und liefert oxydirt Benzophenon. — *Acetylentetrabromid* (50 g) giebt mit Benzol (300 g) und Aluminiumchlorid (50 g), welches allmählich eingetragen wird, nach $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf 50° Brombenzol, *unsymmetrisches Diphenyläthan* [1]), *Anthracen* und *Anthrachinon*; diese wurden durch Destillation im Vacuum getrennt. — *Acetylentetrabromid* (50 g) mit Aluminiumchlorid (5 g) im Paraffinbade bei 14 mm Druck erwärmt, gab bei 110 bis 112° ein Destillat, welches aus Vinyltribromid, Acetylentetrabromid und *Perbromäthan* bestand. — *Toluol* (250 g), Acetylentetrabromid (30 g) und Aluminiumchlorid (60 g) geben *Dimethylanthracen* [2]), vom Schmelzpunkt 225°, identisch mit dem bekannten, in geringer Menge. — *m-Xylol* mit Aluminiumchlorid und Acetylentetrabromid giebt ein bei 280° unter Bräunung schmelzendes *Tetramethylanthracen*, ebenso entstehen aus o- und p-Xylol *Tetramethylanthracene*, deren Schmelzpunkt gegen 280° liegt. — *Acetylidentetrabromid* [3]) (50 g) und Benzol (300 g) geben mit Aluminiumchlorid (50 g) *Tetraphenyläthan* [4]), *unsymmetrisches Diphenyläthan* [1]), *Brombenzol* und etwas Acetylendibromid. — Ein Versuch lieferte aus *Benzol*, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid neben Anthracen und Diphenyläthan, deren Mengenverhältnifs von Reactionstemperatur und Dauer abhängig ist, auch *Tetraphenyläthan*. — Dieses *Tetraphenyläthan* entsteht aufserdem aus *β-Monobromstyroldibromid* [5]), *Stilbenbromid* [6]), *Tolandibromid* [7]), durch Einwirkung derselben auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; dasselbe ist identisch mit dem auf anderen Wegen erhaltenen Tetraphenyläthan und besitzt die symmetrische Constitution; beweisend für diese Auffassung sind nach Anschütz besonders dessen Bildungsweise aus Tetraphenyläthylen und der Zerfall desselben in 2 Molekeln Benzophenon bei Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. — Der Versuch, das asymmetrische Tetraphenyläthan aus *Triphenylmethanbromid*, *Benzylbromid* und Natrium zu gewinnen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

---

[1]) JB. f. 1873, 376; f. 1874, 415. — [2]) JB. f. 1877, 386. — [3]) JB. f. 1883, 44. — [4]) JB. f. 1880, 467. — [5]) JB. f. 1879, 713. — [6]) JB. f. 1880, 506. — [7]) JB. f. 1871, 459.

Derselbe behandelte[1]) in einer zweiten Abhandlung die durch *Aluminiumchlorid* vermittelte Einwirkung von *Aethylidenbromid und -chlorid*, *Phenyläthylidenchlorid*, *Phenyläthylenchlorid*, *Vinylbromid*, *Vinyltribromid*, *Tribromäthylen* und *Styroldibromid* auf *Benzol*, von *Aethylidenchlorid* auf *Toluol* und *m-Xylol*. Den früheren Referaten[2]) ist Folgendes hinzuzufügen. — Das *Mesodimethylanthracenhydrür*[3]) giebt mit Zinkstaub destillirt *Anthracen*. — *Aethyl-m-xylol*[4]) aus Aethylidenchlorid und m-Xylol liefert mit Brom ein *Tribromäthyl-m-xylol* vom Schmelzpunkt 90 bis 91°; dem Kohlenwasserstoff kommt wahrscheinlich die Constitution $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_2)_{[3]}(C_2H_5)_{[4]}$ zu. — *Dixylyläthan*[5]) aus Aethylidenchlorid und m-Xylol siedet bei 323 bis 325°; $d_4^{20} = 0{,}966$. — *Phenyläthylidenbromid*[6]), gewonnen durch Eintropfen von Brom in Aethylbenzol bei 140 bis 150°, bei welcher Darstellungsweise auch Styroldibromid entsteht, liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid neben harzigen Producten nur wenig unsymmetrisches *Diphenyläthan*. — *Phenyläthylenchlorid* giebt mit Benzol und Aluminiumchlorid in guter Ausbeute *Dibenzyl*[7]). — Aus *Vinyltribromid*[8]), Benzol und Aluminiumbromid entsteht neben Aethylbenzol, unsymmetrischem Diphenyläthan und Dimethylanthracenhydrür in sehr geringer Menge Styrol. Vinyltribromid, Benzol und Aluminiumchlorid geben neben Dibenzyl Brombenzol und unsymmetrisches Diphenyläthan. *Tribromäthylen* (Siedepunkt 162,5° bei gewöhnlichem Druck; Siedepunkt 75° bei 15 mm Druck) reagirt mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung von *Diphenyläthylen*[9]) und *Triphenylmethan*. — Aus *Styroldibromid*, Benzol und Aluminiumchlorid entsteht *Dibenzyl*. Die wesentlichsten Ergebnisse der sehr ausgedehnten Untersuchung stellt Anschütz am Schlusse Seiner Abhandlung zusammen: 1) Aethylenbromid und Aethylidenbromid liefern mit Benzol und Aluminiumchlorid ohne Umlagerungen Dibenzyl und unsymmetrisches Diphenyläthan. 2) Die Synthese des Anthracens

---

[1]) Ann. Chem. 235, 299. — [2]) JB. f. 1884, 561. — [3]) JB. f. 1885, 672. — [4]) Daselbst 673 (Dimethyläthylbenzol). — [5]) Daselbst. — [6]) JB. f. 1873, 358. — [7]) JB. f. 1867, 673. — [8]) JB. f. 1884, 561. — [9]) JB. f. 1880, 475.

Acetylentetrabromid und Benzol spricht für die gegenseitige
dung der Mesokohlenstoffatome. 3) In dem Dimethylanthracen
hmelzpunkt 225°) sind die Methylgruppen auf die beiden
nzolkerne vertheilt. 4) Das Aluminiumchlorid spaltet Seiten-
tten der Methyl- und Aethylbenzole ab und überträgt sie auf
dere Moleküle. Bei der Uebertragung bilden sich dieselben
thylbenzole, die auch aus dem Hexamethylbenzol durch Abbau
tstehen. 5) Die bis jetzt erhaltenen Tetraphenyläthane sind
ntisch, es ist nur das symmetrische bekannt. 6) Aluminium-
lorid spaltet aus den Tetrabromäthanen und Vinyltribromid
i Gegenwart von Benzol Brom ab und es entsteht Brombenzol.
Schwefelkohlenstoff ist ein bei Synthesen mit Aluminium-
lorid mit grofsem Vortheil zu verwendendes Verdünnungs-
ittel. 8) Aethylidenchlorid und -bromid, Vinylbromid mit
nzol und Aluminiumchlorid geben Aethylbenzol, unsymmetri-
hes Diphenyläthan und Mesodimethylanthracenhydrür; ganz
alog verläuft die Reaction mit Toluol und das aus diesem ent-
ehende Tetramethylanthracenhydrür liefert mit Zinkstaub er-
tzt ein neues Dimethylanthracen.

A. Combes[1]) hat die Einwirkung von *Aluminiumchlorid*
f *Acetylchlorid* untersucht. Wenn man jenes in das auf
5 bis 50° erwärmte Acetylchlorid einträgt, findet Chlorwasser-
offentwickelung statt und es scheidet sich ein weifser, fester
örper aus. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chloro-
rm erhält man eine krystallinische Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$,
elche sich mit Wasser zersetzt, trocken aber beständig ist.
ägt man sie vorsichtig in Wasser ein, so löst sie sich unter
twickelung von Kohlensäure vollkommen und Aether oder
loroform entziehen der Lösung das *Acetylaceton*, CH_3CO-
$H_2-CO-CH_3$; dieses ist leichter als Wasser, es siedet bei
6 bis 137° (750 mm); es vereinigt sich mit Natriumdisulfit;
etylchlorid und Phosphortrichlorid verändern es nicht; durch
kalien wird es in Essigsäure und Aceton gespalten. Brom wirkt
ergisch unter Bildung von Acetylbromid und Substitutions-

[1]) Compt. rend. 103, 874.

producten des Acetons. In saurer Lösung wird das Acetylaceton reducirt zu *Isoamylglycol*, $C_5H_{10}(OH)_2$. Phosphorpentachlorid liefert eine *Verbindung* $C_5H_6Cl_2$. — Die Umsetzung des Acetylchlorids mit Aluminiumchlorid verläuft nach der Gleichung $6(C_2H_3OCl) + Al_2Cl_6 = 4HCl + (CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CCl_2-O-)_2Al_2Cl_4$; die Aluminiumchloridverbindung giebt mit Wasser die sich unter Kohlensäureabspaltung weiter zersetzende Säure $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-COOH$, deren Aether man, wie es scheint, indessen durch Einwirkung von Alkohol auf die Aluminiumchloridverbindung erhält.

E. Lellmann und O. Bonhöffer[1]) berichteten in einer vorläufigen Mittheilung über eine Methode, die Carboxylgruppe in *aromatische Kohlenwasserstoffe* einzuführen; diese beruht in der Einwirkung von *Diphenylharnstoffchlorid*[2]) auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid.* Aus Benzol entsteht derart *Benzoyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N-COCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2NCOC_6H_5 + HCl$, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in *Benzoësäure* und Diphenylamin gespalten wird. Auf analoge Weise entsteht aus Toluol die *p-Toluylsäure*, aus m-Xylol die *Xylylsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}CH_{3[4]})$, während p-Xylol nicht mit dem Chlorid reagirt.

L. Henry[3]) verglich die *Flüchtigkeit der Methylverbindungen* in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente und gelangte zu dem Schlufs: „Bei gleichem Atomgewicht ist die Verminderung der Flüchtigkeit, welche der Eintritt eines negativen Elementes an Stelle von Wasserstoff im Methan bewirkt, um so gröfser, je negativer jenes Element ist und je mehr es sich also vom Wasserstoff entfernt.“

E. Lippmann[4]) untersuchte die Einwirkung von *Benzoylsuperoxyd*[5]) auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* und fand, dafs dasselbe Wasserstoff entziehend wirkt. — Benzoylsuperoxyd wirkt auf *Benzol* nur bei höherer Temperatur; erhitzt man jene Körper auf 100 bis 140° im geschlossenen Rohr eine bis zwei Stunden, so

---

[1]) Ber. 1886, 3231. — [2]) JB. f. 1876, 754. — [3]) Compt. rend. **103**, 60[3]. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 521. — [5]) JB. f. 1870, 686.

entsteht Kohlensäure in einer der Gleichung $(C_6H_5CO)_2O_2 = CO_2 + C_6H_5COOC_6H_5$ entsprechenden Menge. In der Benzollösung ist ein Harz, Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas *Diphenyl* enthalten. Das letztere entsteht indessen nicht aus dem Benzol, sondern durch Zersetzung des Superoxyds; seine Entstehung wurde auch beobachtet, als Benzoylsuperoxyd mit Quarzsand gemengt in ein erhitztes Rohr eingetragen wurde. — Erwärmt man 50 g *Toluol* mit 100 g Benzoylsuperoxyd, welche nach und nach eingetragen werden, auf dem Wasserbade, so entweichen 9 bis 15 Proc. Kohlensäure (auf Superoxyd berechnet). Nach dreistündigem Erwärmen wurde das Toluol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge gekocht, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug andauernd mit Wasserdampf destillirt. Das mit Wasserdampf übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, destillirt und die Hauptmenge als bei 258 bis 262° destillirendes Oel erhalten, welches stark lichtbrechend ist und aromatisch riecht; specifisches Gewicht 18° = 1,0032. Analyse und Dampfdichte ergeben die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, lieferte der Kohlenwasserstoff neben Benzoësäure eine gegen 250° verkohlende, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Silbersalz käsig, lichtbeständig und in Wasser ebenfalls schwer löslich ist. Der Kohlenwasserstoff wird als *Benzylidentolylen*, $C_6H_4-(-C_7H_6-CH_2-)$, aufgefafst. Aus *m-Xylol* wurde auf gleiche Weise durch Oxydation mit Benzoylsuperoxyd ein bei 260 bis 270° siedender Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{16}$, vom specifischen Gewicht d 22° = 0,9984, gewonnen, welcher als *Dixylylen* bezeichnet wird.

Joh. Walter[1]) theilte die Beobachtung mit, dafs über *Natriumamid* geleitete *Bromäthyl*- oder *Brombenzol*dämpfe sich mit demselben unter Bildung von *Aminen* umsetzen, deren Vorhandensein durch die Carbylaminreaction nachgewiesen werde.

H. Ad. Landwehr[2]) hat im Eisenchlorid ein Reagens gefunden, durch welches das Vorhandensein der *Hydroxylgruppe* nachgewiesen werden kann. — Man nimmt etwa zwei Tropfen

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 132. — [2]) Ber. 1886, 2726.

einer 10procentigen Eisenchloridlösung auf 60 ccm Wasser; von dieser Lösung giefst man 10 bis 20 ccm in eine kleine weifse Porcellanschale und setzt die zu prüfende Substanz im Ueberschufs zu. Die eintretende Färbung ist schwefelgelb. Es geben diese Reaction alle Oxysäuren und alle in Wasser löslichen Alkohole und Kohlenhydrate, deren eine grofse Anzahl geprüft wurde. — Die Reaction bleibt aus bei Aether, bei alkoholfreien Estern, bei Fettsäuren, Oxalsäure, Fumar- und Maleïnsäure.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach L. Pebal[1]) krystallisirt das *Ferrocyannatrium* nicht mit 12, sondern mit 10 Mol. Krystallwasser und hat daher die Zusammensetzung $Na_4(CN)_6Fe . 10H_2O$.

Th. Hiortdahl[2]) hat folgende krystallographische Beobachtungen gemacht. — *Ferrocyanwasserstoffsaures Methylamin*, $(CH_3NH_2)_4H_4Fe(CN)_6$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Krystalle, die am Lichte blau werden; tetragonal: $a : c = 1 : 0{,}7889$; (111), (100); prismatisch nach (100); $(111) : (1\bar{1}1) = 63^0 33'$; $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 96^0 30'$; $(111) : (100) = 58^0 16'$; optisch ist es einaxig, negativ. — *Ferrocyanwasserstoffsaures Piperidin*, $(C_5H_{10}NH)_4H_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$, ist ein leicht lösliches, hellgelbes, an der Luft beständiges Salz; triklin: $a : b : c = 0{,}6135 : 1 : 0{,}6081$; $\alpha = 83^0 53'$, $\beta = 90^0 36'$, $\gamma = 88^0 4'$; (100), (010), (111), $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{3}1)$, (110), (011); nach (010) tafelförmig; häufige Zwillinge, Zwillingsebene (010); $(010) : (110) = 59^0 48'$; $(0\bar{1}0) : (100) = 87^0 59'$; $(010) : (11\bar{1}) = 63^0 58'$; $(010) : (1\bar{1}\bar{1}) = 68^0 57'$; $(11\bar{1}) : (110) = 40^0 6'$. Die Aehnlichkeit

---

[1]) Ann. Chem. 233, 165. — [2]) Zeitschr. Kryst. 11, 251.

ies Salzes mit dem monoklinen Ferrocyankalium ergiebt sich,
in man sie analog stellt; dann hat man für das letztere
$b : c = 0{,}5731 : 1 : 0{,}5689$ und $\beta = 89^{0} 31'$.
Nach Th. Salzer[1]) giebt eine concentrirte Chlorammonium-
ing, welche Chlorcalcium enthält, mit Ferrocyankalium eine
stallinische Fällung; dieselbe enthält Cyan, Eisen, Calcium
l Ammonium, ist also wohl *Ferrocyanammoniumcalcium*,
$NH_4)_2CaCy_6$. Auch Magnesium-, nicht aber Baryumsalze ver-
ten sich ähnlich den Calciumsalzen.
Die Resultate einer von E. Mulder[2]) mitgetheilten Unter-
ıung über *Cyanbromid* sind folgende. Durch Erhitzen mit
her läfst sich Cyanbromid nicht polymerisiren. Erhitzt man
letztere in geschlossener Röhre zuerst auf 130°, sodann auf
°, so bildet sich eine amorphe, stark gefärbte Masse von der
ammensetzung x CNBr. Durch andauerndes Erhitzen auf 135°
steht eine geringe Menge eines nicht gefärbten, krystallisirten
pers, welcher bei 200° noch nicht schmilzt und bei höherer
nperatur sublimirt. Bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt
ı Bromcyan in geschlossener Röhre in Gegenwart einer gerin-
ı Menge Brom; das *polymere* Bromcyan ist amorph und
wach gelb gefärbt, es wird durch Wasser bei gewöhnlicher
nperatur zersetzt, unter Bildung von Brom, Cyansäure und
hlensäure. Bei der Polymerisation vermuthet Mulder die
twirkung des Broms in der Weise, dafs es sich zunächst mit
anbromid vereinige, worauf die der Polymerisation vorher-
ıende Bildung dunkelgefärbter Tröpfchen hindeute; er schreibt
r neuen Verbindung die Formel $N_3C_3 . 3 Br . NCBr$ zu. Sie ver-
lert sich mit der Zeit, indem ihre Beständigkeit gegen die
ıwirkung von Wasser zunimmt.
Die Abhandlung von P. Klason[3]) über das Radical *Cyanur*
l deren Verbindungen mit Halogenen ist schon[4]) nach einer an
lerer Stelle erfolgten Veröffentlichung berücksichtigt. Hinzu-
igen ist, dafs dem aus Cyanurjodid durch Erhitzen entstehen-

[1]) Ber. 1886, 1697. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 84. — [3]) Journ.
t. Chem. [2] 34, 152. — [4]) JB. f. 1885, 601; woselbst P. Claësson
im betreffenden Original) steht.

den *Paracyan oder Cyanur* nicht die Formel $(CN)_3$, sondern $(CN)_3{\equiv}(CN)_3$ zuerkannt wird.

A. Senier[1]) hat die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehenden *Cyanursäuren*[2]) untersucht. Derselbe fand, dafs die *α-Cyanursäure* gewöhnliche Cyanursäure ist, dafs die gröfsere Löslichkeit jener im Alkohol durch das Anhaften minimaler Mengen fremder Körper bedingt ist, und dafs dieselben sowohl durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol als auch durch Ueberführung in das Baryumsalz entfernt werden können. 100 g Alkohol lösen bei 21 bis 24° 0,100 g Cyanursäure. — Die α-Cyanursäure enthält aus Wasser umkrystallisirt 2 Mol. Wasser wie gewöhnliche Cyanursäure. — Sowohl α-Cyanursäure als gewöhnliche Cyanursäure liefern bei Gegenwart von grofsem Ueberschufs an Ammoniak das *Silbersalz*, $C_3N_3(OAg)_2(ONH_4)H_2O$, bei Gegenwart von wenig Ammoniak das *Silbersalz*, $C_3N_3(OAg_3)H_2O$. — Derselbe erhielt aus α-Cyanursäure und gewöhnlicher Cyanursäure durch Zutropfen von Barytwasser zur siedenden Lösung der Säuren bis zur Trübung *Baryumsalze* von der Zusammensetzung $C_3N_3(Oba)(OH)_2 . H_2O$. Bei Anwendung gröfserer Mengen Barytwasser erhält man baryumreichere Salze. — Die vermeintlichen Unterschiede der beiden Säuren existiren daher nicht.

Derselbe[3]) hat auch die *β-Cyanursäure*[4]) untersucht und sie gleichfalls identisch mit *gewöhnlicher Cyanursäure* befunden. — Die aus Wasser wiederholt umkrystallisirte Säure gab beim Erhitzen Cyansäure, wie gewöhnliche Cyanursäure, die nicht weiter gereinigten Präparate der β-Cyanursäure indessen nicht. — Mit Phosphorpentachlorid giebt die β-Cyanursäure Cyanurchlorid. — Das in warmer, concentrirter Natronlauge schwer lösliche, für Cyanursäure charakteristische Natronsalz beobachtete Derselbe auch bei der β-Cyanursäure. — Gereinigte β-Cyanursäure enthält wie gewöhnliche Cyanursäure 2 Mol. Wasser, welche dieselbe unter 120° verliert. — Die gröfsere Löslichkeit der β-Cyanur-

---

[1]) Ber. 1886, 1646; Chem. Soc. J. 49, 693. — [2]) Herzig, JB. f. 187[?] 334. — [3]) Ber. 1886, 2022; Chem. Soc. J. 49, 743. — [4]) JB. f. 1878, 3[?]

säure nimmt ab, je reiner sie wird; sie ist durch eine Verunreinigung bedingt. — Auch das Baryumsalz, $C_3N_3(OH)_2Oba.H_2O$, konnte aus der β-Cyanursäure dargestellt werden.

A. W. Hofmann[1]) hat neue Untersuchungen über die *Cyanursäureäther* mitgetheilt. — *Normaler Trimethylcyanursäureäther*, $(CN)_3(OCH_3)_3$, wurde dargestellt durch Eintragen von *Cyanurchlorid*, (1 Mol.) in eine Lösung von Natrium (3 At.) in der 10- bis 15fachen Menge absoluten Methylalkohols; die vom Kochsalz filtrirte Lösung wird bei möglichst niederer Temperatur verdampft. Zur Entfernung von Natriumalkoholat nimmt man aus dem Rückstande den Cyanuräther mit Aether auf und gewinnt auch aus dem Kochsalz noch erhebliche Mengen desselben durch Extraction mit Aether. Aus siedendem Wasser krystallisirt, schmilzt der Aether bei 135°; er siedet bei 265° unter geringer Zersetzung; bei längerem Kochen findet die Umwandlung in den Isoäther vom Siedepunkt 274° statt. Der normale Aether löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und wird durch Ammoniak unverändert gefällt. Mit Salzsäure gekocht, zerfällt er in Chlormethyl und Cyanursäure; diese Spaltung bewirkt auch Kochen mit Alkalien. — A. Fock untersuchte das *Cyanurchlorid* krystallographisch; es ist monosymmetrisch: $a : b : c = 1{,}0176 : 1 : 1{,}5010$; $\beta = 83^\circ 50'$. Beobachtete Flächen (001), (110), (011), (101); dieselben sind anfangs glänzend, werden indessen bald trübe. Beobachtete Winkel: $(110) : (1\bar{1}0) = 90^\circ 40'$; $(001) : (110) = 85^\circ 40'$; $(001) : (\bar{1}01) = 60^\circ 9'$; $(\bar{1}10) : (\bar{1}01) = 55^\circ 24'$; $(011) : (001) = 56^\circ 10'$; $(001) : (110) = 50^\circ 53'$; $(011) : (\bar{1}10) = 56^\circ 32'$; $(011) : (\bar{1}01) = 73^\circ 56'$. Spaltbarkeit vollkommen nach $(\bar{1}01)$. Ebene der optischen Axen $\perp$ zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie wenig geneigt gegen die Normale zur Fläche $(\bar{1}01)$; $2E = 28^\circ 0'$ für Natriumlicht. Dispersion der optischen Axen gering, $\varrho < v$. Horizontale Dispersion nicht merklich. — *Normales Trimethylcyanurat* krystallisirt aus Aether rhombisch. Beobachtete Formen: (110), (010), (001); $110 : 1\bar{1}0 = 59^\circ 30'$ bis $60^\circ 30'$; spaltbar nach (001);

[1]) Ber. 1886, 2061.

optische Axenebene (010); erste Mittellinie = Axe *c*; optischer Axenwinkel $2E = 14^\circ 45'$; für Natriumlicht, Dispersion $\varrho < v$. — *Normales Trimethylsulfocyanurat* (Schmelzpunkt 189°) krystallisirt aus Eisessig hexagonal. Beobachtete Formen (0001) und $(10\bar{1}0)$ spaltbar nach (0001). Die Aehnlichkeit der Krystallform bei Trimethylcyanurat und Trimethylsulfocyanurat kann als Beweis dafür angesehen werden, dafs die beiden Körper eine analoge Constitution besitzen. — *Trimethylisocyanurat*, Schmelzpunkt 176°, krystallisirt aus Alkohol monosymmetrisch: $a : b : c = 1{,}1606 : 1 : 0{,}6092$; $\beta = 69^\circ 34'$; beobachtete Formen: (010), (100), (110), (210), (011); Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 94^\circ 48'$; $(011):(0\bar{1}1) = 59^\circ 26'$; $(100):(011) = 72^\circ 21'$; $(110):(011) = 55^\circ 20'$; $(\bar{1}10):(011) = 81^\circ 10'$; $(100):(210) = 28^\circ 37'$; $(011):(\bar{2}10) = 91^\circ 28'$. Durch partielle Verseifung des Trimethylcyanursäureäthers entsteht *normale Dimethylcyanursäure*, $(CN)_3(OCH_3)_2OH$; zu deren Darstellung trägt man 15 g Trimethyläther in eine Lösung von 2 g Natrium in 15 g absolutem Methylalkohol und erhitzt die Mischung im geschlossenen Rohre $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100°. Das ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigte *dimethylcyanursaure Natrium*, $(CN)_3(OCH_3)_2ONa$, liefert, in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Essigsäure die Dimethylcyanursäure in kleinen sechsseitigen Blättchen. Dieselbe kann aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden; beim Eindampfen der Lösungen findet Zersetzung statt unter Bildung von Cyanursäure. In Aether ist die Säure unlöslich; in verdünntem Ammoniak ist sie leicht und unverändert löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat eingedampft ein rosarothes Kupfersalz. Die Lösung des Natriumsalzes liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag des Silbersalzes. Die Säure schmilzt unter Zersetzung zwischen 160 und 180°. — *Dimethylcyanursäure* entsteht auch durch Kochen des Trimethyläthers mit Barythydrat und aufserdem aus *Trimethylsulfocyanurat*, indem man 3 g desselben (1 Mol.) mit einer Lösung von 1,3 g Natrium (4 At.) in 15 g Methylalkohol $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade digerirt; beim Erkalten scheiden sich verfilzte Nadeln des dimethylcyanursauren Natriums aus. Daneben entsteht Natriummethylmercaptan und etwas freies Methylmercaptan. Das wahr

scheinlich hier als Zwischenproduct gebildete Trimethylcyanurat konnte nicht gefafst werden. Dimethylcyanursäure entsteht auch bei der Darstellung des Trimethyläthers aus Cyanurchlorid und Natriummethylat, unter Anwendung einer grofsen Menge des letzteren. — Wird die Dimethylcyanursäure im Oelbade langsam erwärmt, so erweicht sie bei 165 bis 170°; wenige Grade höher findet lebhafte Reaction unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung statt; das Reactionsproduct löst sich in kaltem Ammoniak zum gröfsten Theil auf, während *Trimethylisocyanurat* vom Schmelzpunkt 175° zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällen Säuren die *Dimethylisocyanursäure* [1]) vom Schmelzpunkt 222°. Diese Säure entsteht auch im Kleinen durch Einwirkung von Jodmethyl auf cyanursaures Silber und, analog der als Diäthylisocyanursäure zu bezeichnenden Verbindung [2]), durch langsames Erhitzen von *Methylharnstoff* in einer Retorte, bis eine Probe des Retorteninhalts krystallinisch erstarrt. Das zuerst zähflüssige Destillat und der Destillationsrückstand liefern aus Alkohol krystallisirt die Säure vom Schmelzpunkt 222°; auf diese Weise erhält man bis 40 Proc. der theoretischen Ausbeute. Nach Fock krystallisirt Dimethylisocyanursäure monosymmetrisch, aus Wasser in dünnen Blättchen nach der Basis, welche nach der Orthodiagonale verlängert sind; $a : c = 76^{0}30'$; optische Axenebene ist die Symmetrieebene; erste Mittellinie fast normal zur Basis. Scheinbarer Axenwinkel circa 80°. — Ein *Silbersalz*, $C_3Ag(CH_3)_2N_3O_3 . {}^1/_2 H_2O$, *der Dimethylisocyanursäure* erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat; bei 120° wird es wasserfrei. — Läfst man den Trimethylcyanursäureäther mit Ammoniak einige Tage stehen, so bildet sich der *Dimethyläther der normalen Amidocyanursäure* [3]), $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$, welcher bei 217 bis 220° schmilzt (frühere Beobachtung 212°). Die Lösung dieses Aethers in verdünnter Salpetersäure giebt mit Silbernitrat das aus siedendem Wasser in vierseitigen Platten krystallisirende *Silbersalz*, $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2 . AgNO_3$. In Salz-

---

[1]) JB. f. 1881, 663 (Dimethylcyanursäure). — [2]) JB. f. 1856, 700. — [3]) JB. f. 1870, 408.

säure gelöst, giebt Platinchlorid Blättchen des in Wasser ziemlich löslichen, in Alkohol und Aether weniger löslichen *Platinsalzes*, $2[(CN)_3(OCH_3)_2NH_2 . HCl] . PtCl_4$. Das Goldsalz fällt ölig aus und erstarrt krystallinisch. Schmilzt man den Aether, so erleidet er unter bedeutender Wärmeabgabe eine Umwandlung in die *isomere* Verbindung, welche unlöslich ist in Salzsäure und durch Natronlauge in der Wärme gespalten wird in Ammoniak, Methylamin und Carbonat. — *Normales Triäthylcyanurat*[1]), wie die Methylverbindung (aus 9 g Natrium in absolutem Alkohol und 25 g Cyanurchlorid) dargestellt, schmilzt bei 29 bis 30° und destillirt unzersetzt bei etwa 270°. Nach zweistündigem Kochen ist es in die bei 95° schmelzende Isoverbindung umgewandelt. — Normales Triäthylcyanurat entsteht auch beim $1^1/_4$ stündigen Kochen des Trimethylcyanurats (10 g) mit Natrium (4 g) in 50 bis 60 g absolutem Alkohol; und ebenfalls aus Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) und Natriumalkoholat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung bei kurzem Kochen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung findet Bildung der Diäthylcyanursäure statt. — *Isotriäthylcyanurat* (Schmelzpunkt 95°) krystallisirt nach Fock rhombisch: $a : b : c = 0{,}9719 : 1 : 0{,}9325$. Beobachtete Formen: (010), (110), (210), (011), (012), (101). Beobachtete Winkel: $(110) : (1\bar{1}0) = 88^0 22'$; $(011) : (0\bar{1}1) = 86^0$; $(210) : (2\bar{1}0) = 51^0 47'$; $(012) : (0\bar{1}2) = 49^0 54'$; $(101) : (\bar{1}01) = 87^0 37'$; $(011) : (110) = 61^0 35'$; $(011) : (210) = 72^0 31'$; $(012) : (110) = 73^0 15'$; $(012) : (210) = 79^0 26'$; $(101) : (110) = 60^0 24'$; $(101) : (210) = 51^0 36'$; Spaltbarkeit nach (010); optische Axenebene (001); erste Mittellinie = Axe b; $2E =$ ca. 60°; Dispersion $\varrho > v$. — *Normale Diäthylcyanursäure*, $(CN)_3(OC_2H_5)_2OH$,[2]) wurde gewonnen aus dem Triäthyläther durch längeres Kochen mit Barythydrat, oder leichter aus Trimethylcyanurat oder Trimethylsulfocyanurat durch Einwirkung von Natriumäthylat (siehe oben); sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether, aus Wasser krystallisirt sie in dicken Tafeln. Durch Alkalien wird sie in der Wärme zersetzt. Das *Silbersalz* ist

---

[1]) JB. f. 1883, 472; f. 1884, 477; f. 1885, 603; dieser JB. S. 525. — [2]) JB. f. 1885, 604, 606.

atinös; mit ammoniakalischer Kupferlösung entsteht ein rosabiges Kupfersalz. (Mulder erhielt dieses nicht.) Der Schmelznkt der Säure variirt zwischen 160 bis 180°, sie erleidet in Wärme eine Umwandlung in die *Diäthylisocyanursäure*[1]) hmelzpunkt 175°) und zugleich entsteht etwas Triäthylisoäther hmelzpunkt 95°) neben Aethylcyanat. Nach Fock krystallisirt *Isodiäthylcyanursäure* in kleinen Nadeln hexagonal-rhomëdrisch, tetartoëdrisch: $a : c = 1 : 0,6271$. Beobachtete Formen: $1\bar{2}0$), $(10\bar{1}1)$, $(10.\bar{9}.\bar{1}.4)$. Beobachtete Winkel: $(1.9.\overline{10}.4)$: $0.\bar{9}.\bar{1}.4) = 81°31'$; $(11\bar{2}0) : (1.9.\overline{10}.4) = 42°10'$; $(2\bar{1}\bar{1}0)$: $.9.\overline{10}.4) = 75°40'$; $(\bar{1}2\bar{1}0) : (1.9.\overline{10}.4) = 60°29'$. — *Diäthylher der normalen Amidocyanursäure*, $(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2$[2]), aus iäthylcyanurat und Ammoniak, bildet zarte, weisse Prismen vom hmelzpunkt 97°; er verhält sich wie die analoge Methylverndung. Fällt man die wässerige Lösung des Amidoäthers mit lbernitrat, löst die Fällung in Alkohol und schlägt sie sodann it Aether nieder, so entsteht die bei 175 bis 177° schmelzende *lbernitratverbindung* $(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2 . AgNO_3$. Die Lösung s Aethers in Salpetersäure giebt mit Silbernitrat eine Fällung, elche aus Wasser krystallisirt, schon bei etwa 100° schmilzt nd die Zusammensetzung $2[(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2] . AgNO_3$ hat. — mmoniak wirkt unter Druck in der Wärme auf den Diäthylther der Amidocyanursäure unter Bildung des Melamins. Ein wischenproduct, der *Aethyläther der Diamidocyanursäure*, $CN)_3(OC_2H_5)(NH_2)_2$, wurde erhalten durch längeres Stehen des iäthyläthers mit concentrirtem Ammoniak; es hatten sich Krystalle vom Schmelzpunkt 190 bis 200° abgesetzt. Eine Silberitratverbindung des Aethyläthers bildet feine Nadeln. Ein latinsalz, welches durch Wasser zerlegt wird, entsteht beim Vernsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung über hwefelsäure. — Aus Cyanurchlorid und Natriumpropylat enteht das *normale Tripropylcyanurat*; ein schweres, dickes, bei 0° tarrendes Oel. Dasselbe ist unter gewöhnlichem Druck nicht zersetzt flüchtig; unter einem solchen von 76 mm siedet es bei

[1]) JB. f. 1856, 700; f. 1858, 239. — [2]) JB. f. 1870, 408.

220°. Längere Zeit gekocht, geht es in die Isoverbindung üb
Normales Triamylcyanurat, aus Natriumamylat und Cyanurchlor
wurde nur als schweres, nicht unzersetzt destillirendes Oel erhalt
Triphenylcyanurat[1]) stellt, aus Natriumphenylat und Cyan
chlorid erhalten, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 2
vor; es destillirt beinahe unzersetzt, eine Umwandlung in
Isocyanurat durch Einwirkung der Wärme gelang nicht. A
gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Mit Salzsä
auf 180° erhitzt, zerfällt es in Phenol und Cyanursäure.

A. W. Hofmann[2]) vertritt Seine früher geäufserte[3])
sicht über die Constitution der *Cyanursäure* und des *Melan*
gegenüber der Auffassung von Rathke[4]). Die von Letzte
angeführte Bildung des *Thiammelins* aus Dicyandiamid
Rhodanwasserstoff findet nach Ihm ihren ungezwungenen A
druck in der Gleichung $(NH_2)\overline{C{=}N{-}C(NH_2){=}N} + HS{-}CN$
$(NH_2)\overline{C{=}N{-}C(NH_2){=}N{-}C(SH){=}N}$. Die von Rathke el
falls erwähnte Bildung der *Melanurensäure* aus Dicyandia
Kohlensäure und Ammoniak bietet einer Erklärung Schwie
keiten, indessen ist nach Hofmann die Frage nach der Ident
jener Säure mit der auf anderem Wege erhaltenen Melanu
säure noch offen. — Das *chlorirte Methylisocyanurat*[5]) wird
besten durch Erhitzen des Trimethylisocyanurats (3 g) mit P
phorpentachlorid (12 g) im Rohr während sechs bis acht Stun
auf 220 bis 230° gewonnen; nach Absaugen des gleichzeitig
bildeten Phosphortrichlorids und einem in demselben gelös
widerlich riechenden zähen Harz bleibt jene Verbindung zu
und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. V
kommen rein bildet sie sechsseitige Blättchen vom Schmelzpu
184° (frühere Beobachtung 164°). Sie ist in Aether, Eise
Chloroform, Benzol und Nitrobenzol leicht löslich, dagegen sch
löslich in Ligroin und Wasser. Sie destillirt unzersetzt
über 300°. — Erhitzt man das chorirte Methylisocyanurat

---

[1]) Dieser JB. S. 525. — [2]) Ber. 1886, 2084; Berl. Akad. Ber. 1886,
— [3]) JB. f. 1885, 635. — [4]) JB. f. 1885, 632 f. — [5]) JB. f. 1885, 636.

Wasser auf 100°, so entsteht Salzsäure, *Methaldehyd* und *Cyanursäure*, $(CONCH_2Cl)_3 + 3H_2O = 3HCl + 3CH_2O + (CNOH)_3$; um die Bildung der letzteren zu deuten, mufs man eine Umlagerung annehmen, wenn sie als die normale Säure aufgefafst wird. Ammoniak bewirkt dieselbe Spaltung bei 100°; der Methaldehyd wird zugleich in *Hexamethylentetramin* [1]) übergeführt. Mit Anilin findet bei gelindem Erwärmen eine äufserst heftige Reaction statt, ohne krystallisirende Producte zu liefern. Durch concentrirte Salpetersäure oder Permanganat in alkalischer Lösung wird Trimethylisocyanurat oxydirt zu *Dimethylisocyanursäure*. — Während Hofmann [2]) durch Umsetzung des Silbercyanurats mit Jodmethyl nur Trimethylisocyanurat erhielt, theilte Ponomareff [3]) mit, dafs er die Entstehung auch des normalen Aethers beobachtete, welchen er durch die Quecksilberchloridverbindung reinigte und welcher mit Alkali geschmolzen kein Methylamin gab. Der darauf von Hofmann wiederholte Versuch führte zu der Beobachtung, dafs auch das *Trimethylisocyanurat* mit *Quecksilberchlorid* eine Verbindung $(CO)_3(NCH_3)_3 . HgCl_2$ eingeht; dieselbe bildet lange, prismatische Krystalle und fällt beim Mischen der wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Isoäther aus. Die Quecksilberverbindung des Isoäthers ist leichter löslich als die des normalen Aethers; 100 g Wasser von 15° lösen 2,68 g der ersteren und 0,95 der letzteren. — Um die Constitution der *Dimethyl- und Diäthylisocyanursäure* festzustellen, hat Hofmann die Silbersalze derselben mit Jodalkylen behandelt und die entstehenden Aether untersucht. Dimethylcyanursaures Silber gab durch Umsetzung mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nur Trimethylisocyanurat. Der Schlufs, dafs danach die Säure eine Imidverbindung sei, ist unsicher, weil die normalen Methylcyanursäureäther sehr leicht in die Isoäther übergehen. Der Versuch mit dem diäthylisocyanursauren Silber und Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur gab neben *Triäthylisocyanurat* eine dickflüssige Mutterlauge von der Zusammensetzung eines Triäthyläthers. Um das Vorhanden-

---

[1]) JB. f. 1867, 500; f. 1875, 463; f. 1884, 1024 (Hexamethylenamin). — [2]) JB. f. 1885, 635. — [3]) Daselbst, 602 f.

sein eines asymmetrischen Aethers in derselben festzustellen, wur
sie, welche in Ammoniak unlöslich war, mit Salzsäure auf 10
erhitzt; es entstand derart neben Triäthylcyanurat *Diäthyli*
cyanursäure, woraus sich auf das Vorliegen eines *asymmetrisch*
Triäthyläthers schliefsen liefs. Die Constitution desselben u
der Diäthylisocyanursäure wäre dann durch folgende Form
auszudrücken: $[CH_3N-C(OCH_3)=N-]=[-CO-N(CH_3)-C($
und $[CH_3N-C(OH)=N-]=[-CO-N(CH_3)-CO-]$.

Von P. Klason[1]) wurde eine Untersuchung über *Cyan*
säure, Di- und Trithiocyanursäure veröffentlicht. — *Trithiocyan*
säure[2]) stellt Derselbe dar durch Eintragen von gepulver
Cyanurchlorid (1 Mol.) in eine concentrirte wässerige Lös
von Kaliumsulfhydrat; anfangs wird gelinde erwärmt, dann
läuft die Reaction gleichmäfsig weiter. Alkoholisches Kaliums
hydrat reagirt kaum mit Cyanurchlorid, selbst nicht bei 140°.
Säure fällt aus verdünnter Lösung des Kaliumsalzes in g
lichen, kleinen Prismen, aus concentrirter Lösung amorph a
sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser spurenweise in Rhod
wasserstoff, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° giebt sie Cyan
säure, durch Permanganat und Salpetersäure wird sie ebenf
in diese verwandelt. Die Säure selbst giebt keine Färbung
Eisenchlorid, wohl aber die Lösung des Kaliumsalzes, wel
mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung einen weifsen Nie
schlag und auch in verdünnter Lösung eine gelbe Lösung gi
Bei andauerndem Erhitzen der Säure im siedenden Quecksil
bade entweicht neben wenig Rhodanwasserstoff Schwefelkohl
stoff und es bleibt eine pulverförmige grüne Masse, das *Mele*
$C_6H_6N_{10}$, zurück; $4(CNSH)_3 = 6CO_2 + 2NH_3 + C_6H_6N_{10}$.
Folgende Salze der Trithiocyanursäure wurden untersucht.
tiäres Kaliumsalz, $K_3S_3(SN)_3 . 3H_2O$, fällt aus alkoholischer Lös
als Oel, wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol kryst
nisch, schmilzt bei 350° und giebt beim Schmelzen Rhodankali
Primäres Kaliumsalz, $3[KH_2S_3(CN)_3 . 2H_2O].(HS)_3(CN)_3$,

---

[1]) J. pr. Chem. [2], 33, 116. — [2]) JB. f. 1885, 614. — [3]) Siehe Kl
diesen JB. S. 541.

stallisirt in Prismen, wenn das tertiäre Salz in Lösung mit einer Säure versetzt wird, bis die anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet; es wird durch Wasser zersetzt. *Secundäres Baryumsalz*, $BaHS_3(CN)_3 . 3H_2O$, krystallisirt in gelben, glänzenden Krystallen aus der mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Ammoniaksalzes; es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich. *Secundäres Strontiumsalz*, $SrHS_3(CN)_3 . 5H_2O$, ist leichter löslich in Wasser; es bildet grofse Krystalle. *Secundäres Calciumsalz*, $CaHS_3(CN)_3 . 5H_2O$, bildet leicht lösliche, gelbliche Prismen. Die *Blei- und Silbersalze* sind eigelb, ohne constante Zusammensetzung. *Methylthiocyanurat* aus Cyanurchlorid und Natriumthiomethyl hat die von Hofmann beobachteten Eigenschaften[1]). *Aethylthiocyanurat*, auf analoge Weise dargestellt, bildet grofse, farb- und geruchlose Tafeln vom Schmelzpunkt 27°; es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und destillirt fast unzersetzt bei etwa 350°. *Amyltrithiocyanurat* ist ein Oel; *Phenyltrithiocyanurat* krystallisirt aus Eisessig in Prismen vom Schmelzpunkt 97°; *p-Tolyltrithiocyanurat* in Krystallen vom Schmelzpunkt 114°. Sämmtliche Aether werden bei 140° durch Salzsäure gespalten in Cyanursäure und Sulfhydrate. — *Cyanurdisulfid*, $(CN)_3S_6(CN)_3$, entsteht bei der Einwirkung von Jod (3 At.) auf in Ammoniumcarbonat gelöste Trithiocyanursäure (1 Mol.); mit Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff. — Aus dem *tertiären Kaliumsalz der Trithiocyanursäure* (1 Mol.) und *monochloressigsaurem Kalium* (3 Mol.) entsteht in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die *Cyanurtrithioglycolsäure*[2]) oder *Rhodanuressigsäure*, $(CN)_3(SCH_2COOH)_3$. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure und läfst, nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorkaliums, bei 30 bis 40° abdunsten, so entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelverbindungen; es entsteht Isosulfocyansäure und schliefslich bleibt eine dickflüssige, braungelbe Masse, welche in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum eine allmähliche Ausscheidung von *dithiocyanur-*

[1]) JB. f. 1880, 403; f. 1885, 614. — [2]) JB. f. 1865, 347; 1881, 675.

Tribenzoylcyanurat, $(CNOCOC_6H_5)_3$. Zur Reindarstellung desselben wurde das Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, aus diesem umkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Chloroform schwer löslich, in Aether unlöslich, sie zersetzen sich beim Erhitzen und geben mit Wasser gekocht oder im Rohr erhitzt Cyanursäure und Benzoësäure. Eine Umsetzung des Melamins mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ebenso des Cyanurchlorids mit Silbercyanurat und Melamin wurde nicht beobachtet.

E. Mulder [1]) bestimmte in dem Einwirkungsproduct von *Cyanchlorid* auf *Natriumalkoholat* die Menge des *Cyanursäure-Aethyläthers* nach verschiedenen Methoden: durch Fällung mit Brom oder mit Quecksilberchlorid, durch Verseifung mit Natriumcarbonat und Chlorwasserstoffsäure. Seine Beobachtungen ergeben, dafs die Menge des Cyanursäureäthers sich bei längerem Stehen der in Reaction tretenden Verbindungen vermehrt, woraus Er auf das Vorhandensein von Cyansäureäther in dem Rohproduct schliefst. Cyanursäureäthyläther absorbirt 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff und scheint dabei in Diäthylcyanursäure und Aethylcyanursäure überzugehen; ebenso absorbirt Diäthylcyanursäure 1 Mol. Chlorwasserstoff und geht in Aethylcyanursäure über. Cyanursäureäthyläther ist sehr leicht löslich in Jodäthyl; er wird auch durch stark verdünntes Ammoniak in *Amidocyanursäure-Aethyläther* [2]) verwandelt.

M. Striegler [3]) hat die *Melanurensäure* [4]) untersucht. Dieselbe wurde aus *Melam* [5]) gewonnen und letzteres durch Erhitzen von Rhodanammonium (400 g) im hessischen Tiegel während vier Stunden, bis die Masse gelb geworden und sie keine flüchtigen Producte mehr entwickelte, dargestellt. 100 g rohes Melam wurden in einem grofsen Kolben nach und nach mit 300 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann im Sandbade erhitzt und die bei etwa 190° stattfindende Reaction circa fünf Minuten unterhalten;

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 99. — [2]) JB. f. 1870, 408. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 161. — [4]) JB. f. 1885, 621. — [5]) Siehe Klason, diesen JB. S. 541.

re auf und bindet dieselbe; beim Verdunsten derselben entsehen Cyanursäure und nur Spuren von Cyamelid. — Klason fand ner, dafs *Methylcyanurat*, aus Cyanurchlorid und Natriummethy- gewonnen, identisch ist mit dem durch Polymerisation entehenden[1]) Aether. Das analog dargestellte *Aethylcyanurat* vom hmelzpunkt 29° siedet unzersetzt bei etwa 275°. Er vermuthet, ss eine Verunreinigung des Aethers die Beobachtung Mulder's[2]), ch welcher eine Umwandlung des normalen Aethers in den oäther bei 250° stattfinden soll, bedinge. — *Amylcyanurat*, s Cyanurchlorid und Natriumamylat erhalten, ist ein dickssiges, farb- und geruchloses Oel, welches bei — 18° nicht st wird und gröfstentheils unzersetzt über 360° destillirt; es ntsteht dabei etwas Amylisocyanat, aber kein Isocyanurat. Hofann's Amylverbindung[3]) ist nicht mit der vorliegenden idensch. *Phenylcyanurat*, aus dem Chlorid gewonnen, ist identisch it der durch Polymerisation entstehenden Verbindung[4]); auch ieses erleidet erhitzt keine Umwandlung in die Isoverbindung.

Nach A. Senier[5]) setzt sich *Cyanurchlorid* mit *Natriumcetat*, wenn diese Verbindungen im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 100° erhitzt werden, zum Theil im Sinne der Gleichung $(CNCl)_3 + 3CH_3COONa = (CNONa)_3 + 3CH_3COCl$ um, s entstehen *Acetylchlorid* und cyanursaures Natrium. Mit Silberacetat wurde keine Umsetzung beobachtet; *Natriumformiat* dagegen wirkt analog: $(CNCl)_3 + 3HCOONa = (CNONa)_3 + 3CO + 3HCl$; das in erster Linie gebildete Formylchlorid wird indessen zersetzt in Kohlenoxyd und Salzsäure. Auch *Natriumbenzoat* wirkt analog, und zwar entstehen 88 Proc. der theoretischen Menge Benzyolchlorid. Cyanurchlorid und *Benzamid* geben, mehrere Stunden auf 100° erhitzt, Cyanursäure und *Benzonitril*, entsprechend der Gleichung $(CNCl)_3 + 3C_6H_5CONH_2 = (CNOH)_3 + 3C_6H_5CN + 3HCl$. — Analog dem Triacetylcyanurat entteht aus *Silbercyanurat* und *Benzoylchlorid*, wenn dieselben in erechneter Menge acht bis zehn Stunden auf 100° erhitzt werden,

---

[1]) JB. f. 1870, 407. — [2]) JB. f. 1883, 472. — [3]) JB. f. 1870, 409. — JB. f. 1885, 607. — [5]) Ber. 1886, 310; Chem. Soc. J. 49, 311.

Tribenzoylcyanurat, $(CNOCOC_6H_5)_3$. Zur Reindarstellung desselben wurde das Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, aus diesem umkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Chloroform schwer löslich, in Aether unlöslich, sie zersetzen sich beim Erhitzen und geben mit Wasser gekocht oder im Rohr erhitzt Cyanursäure und Benzoësäure. Eine Umsetzung des Melamins mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ebenso des Cyanurchlorids mit Silbercyanurat und Melamin wurde nicht beobachtet.

E. Mulder[1]) bestimmte in dem Einwirkungsproduct von *Cyanchlorid* auf *Natriumalkoholat* die Menge des *Cyanursäure-Aethyläthers* nach verschiedenen Methoden: durch Fällung mit Brom oder mit Quecksilberchlorid, durch Verseifung mit Natriumcarbonat und Chlorwasserstoffsäure. Seine Beobachtungen ergeben, dafs die Menge des Cyanursäureäthers sich bei längerem Stehen der in Reaction tretenden Verbindungen vermehrt, woraus Er auf das Vorhandensein von Cyansäureäther in dem Rohproduct schliefst. Cyanursäureäthyläther absorbirt 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff und scheint dabei in Diäthylcyanursäure und Aethylcyanursäure überzugehen; ebenso absorbirt Diäthylcyanursäure 1 Mol. Chlorwasserstoff und geht in Aethylcyanursäure über. Cyanursäureäthyläther ist sehr leicht löslich in Jodäthyl; er wird auch durch stark verdünntes Ammoniak in *Amidocyanursäure-Aethyläther*[2]) verwandelt.

M. Striegler[3]) hat die *Melanurensäure*[4]) untersucht. Dieselbe wurde aus *Melam*[5]) gewonnen und letzteres durch Erhitzen von Rhodanammonium (400 g) im hessischen Tiegel während vier Stunden, bis die Masse gelb geworden und sie keine flüchtigen Producte mehr entwickelte, dargestellt. 100 g rohes Melam wurden in einem grofsen Kolben nach und nach mit 300 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann im Sandbade erhitzt und die bei etwa 190° stattfindende Reaction circa fünf Minuten unterhalten

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 99. — [2]) JB. f. 1870, 408. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 161. — [4]) JB. f. 1885, 621. — [5]) Siehe Klason, dieser JB. S. 541.

nach dem Erkalten wurde die Lösung in 1 Liter Wasser gegossen, worauf das Sulfat der Melanurensäure auskrystallisirt. Dieses wird durch Kochen mit concentrirtem Ammoniak in das neutrale *Ammoniumsalz der Melanurensäure*, $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 . 3H_2O$, (verfilzten Nadeln) übergeführt, welche an der Luft unter Abgabe von Ammoniak und Wasser zu einem Pulver zerfallen und bei 100° getrocknet reine *Melanurensäure* liefern. Aus 400 g Rhodanammonium erhält man 100 g Melam und aus diesem 40 g Melanurensäure. Die letztere ist in Wasser wenig, in anderen üblichen Lösungsmitteln gar nicht löslich. In Säuren und Alkalien ist sie löslich und wird durch Kochen mit denselben zersetzt in Ammoniak und Cyanursäure; es wird ihr die Molekularformel $C_6N_8H_8O_4$ zuerkannt. Das *Sulfat der Melanurensäure*, $C_6N_8H_8O_4 . H_2SO_4 . 3H_2O$, bildet gelbliche, warzige Krystallaggregate; es wird durch Wasser und bei 100° zersetzt, indem es Schwefelsäure verliert. Das *Nitrat*, $C_6N_8H_8O_4 . 2HNO_3$, ist nur in concentrirter salpetersaurer Lösung beständig; es bildet feine, perlmutterartig glänzende Blättchen. Das *Chlorhydrat*, $C_6N_8H_8O_4 . 2HCl$, krystallisirt aus starker Salzsäure in Nadeln oder kugeligen Aggregaten; es verliert die Salzsäure bei 100°. Neutrale Salze, $C_6N_8H_6M_2O_4$, der Melanurensäure entstehen durch Lösen derselben in den betreffenden Basen; saure Salze bilden sich durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Alkalisalze; durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak wird das saure Ammoniumsalz und durch Lösen des melanurensauren Silbers in Ammoniak das saure Silbersalz erhalten. *Neutrales melanurensaures Natrium*, $C_6N_8H_6Na_2O_4 . 6H_2O$, ist leicht löslich in Wasser. *Saures melanurensaures Natrium*, $C_6N_8H_3NaO_4 . 5H_2O$ in Nadeln, $C_6N_8H_7NaO_4 . 2H_2O$ in glänzenden Blättchen krystallisirend, ist in Wasser nicht löslich und wird durch dasselbe zum Theil zersetzt. *Neutrales melanurensaures Kalium*, $C_6N_8H_6K_2O_4$, bildet rhombische Pyramiden und löst sich leicht in Wasser. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6N_8H_5KO_4$, krystallisirt in Nadeln und wird durch Wasser zersetzt. Das *neutrale Ammoniumsalz* ist sehr unbeständig; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in das *saure Ammoniumsalz*, $C_6N_8H_3(NH_4)O_4 . 1^1/_2 H_2O$, welches rhombische Krystall-

blättchen bildet. Das *Calciumsalz*, $C_6N_8H_6CaO_4$, besteht aus Wasser unlöslichen Prismen oder Nadeln, deren Krystallwass (7 bis 8 Mol.) bei 150° entweicht. Das *Baryumsalz*, $C_6N_8H_6BaO$ $2^1/_2H_2O$, wird in schwer löslichen Nadeln oder Blättchen e halten, welche bei 150° wasserfrei werden. Die Lösung d Natriumsalzes giebt Fällungen mit Eisenoxydul und Eisenoxy mit Blei-, Quecksilber-, Zink- und Zinnsalzen. Das *Kupfersal* $C_6N_8H_6CuO_4$, ist ein hellgrünes Pulver. Das *Nickelsalz* hat b 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6N_8H_6NiO_4 . 2H_2O$. Da *Kobaltsalz*, $C_6N_8H_6CoO_4$, ist ein ultramarinblaues Pulver. Da *neutrale Silbersalz*, $C_6N_8H_6Ag_2O_4 . H_2O$, fällt aus der Lösung d Natriumsalzes voluminös und wird in der Wärme krystallinisch das Krystallwasser entweicht nicht bei 120°. Das *saure Silbersal* krystallisirt stark aus ammoniakalischer Lösung der Säure in Kru sten und entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_6N_8H_7AgO$ $1^1/_2H_2O$. — Ein Aether der Melanurensäure konnte auf kein Weise gewonnen werden. — Melanurensäure mit Phosphorpent chlorid giebt *Cyanurchlorid* (Schmelzpunkt 144°). Die Einwi kung von Halogenen, Jodwasserstoff, Reductionsmitteln, Natrium alkoholat, Phenolnatrium und Phenylhydrazin gab keine Resultat Kaliumpermanganat wirkt unter Bildung von Cyanursäure.

E. Beckmann[1]) machte eine Mittheilung über *Darstellun von Knallquecksilber* und Aufbewahrung von salzsaurem *Hydroxy amin*. — 50 g Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatu in 600 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) gelöst. Die Lösun erwärmt man in einem 5 Liter-Kolben auf 25 bis 30° und gieb 275 g Alkohol (98,5 Proc.), ebenfalls auf 25 bis 30° erwärmt, hinzu die gleiche Menge erwärmten Alkohols wird sodann in (1 bis 4 Portionen zugegeben und zwar wird derselbe hinzugefügt, wen die Farbe der Flüssigkeit aus Gelb in Rothbraun überzugehe beginnt. Wenn die bei der Reaction auftretenden weifse Dämpfe rothbraunen Dämpfen Platz machen, giefst man d Lösung in 1 Liter Wasser. Durch Zersetzung des abgeschiedene Knallquecksilbers mit Salzsäure[2]) erhält man das Chlorhydr

---

[1]) Ber. 1886, 993. — [2]) JB. f. 1882, 373.

des Hydroxylamins rein; aus 250 g Quecksilber wurden 100 g gewonnen. Das Chlorhydrat des Hydroxylamins läfst sich unverändert, selbst wenn es unrein ist, unter Glasglocken neben Aetzkalk aufbewahren.

C. A. Lobry de Bruyn[1]) theilte mit, dafs die Darstellung des *Knallquecksilbers* ganz gefahrlos verläuft und bis zu 400 g Quecksilber zu einer Operation verwendet werden können, wenn man nicht den Alkohol zu der Quecksilberlösung, sondern diese allmählich zu dem Alkohol bringt; auf 25 g Quecksilber können 300 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,34) und 250 g Alkohol (90procentig) genommen werden. Derselbe weist auf das verschiedene Verhalten hin, welches man beobachtet, je nachdem Alkohol zu Salpetersäure oder diese zu jenem zugegeben wird; im ersten Falle erhält man weit unbeständigere Mischungen. — Vielleicht setzt man bei der Darstellung des Knallquecksilbers, wie bei der des Salpetersäureäthers, passend etwas Harnstoff zu.

N. Ljubawin's[2]) Mittheilung über das Verhalten des *Carbylamins* zu Methyljodid wurde schon[3]) berücksichtigt.

H. Lloyd Snape[4]) hat in Fortsetzung der früher[5]) beschriebenen Versuche weitere *aromatische Cyanate* untersucht. — Erhitzt man *Pyridin* und *Phenylcyanat* in molekularem Mengenverhältnifs, so entsteht *Diphenyldicyanat*[6]). — Wird *Phosgen* über auf 250° erhitztes *Benzidinchlorhydrat* geleitet und dann im Diphenylaminbade destillirt, so erhält man das bei 122° schmelzende *Diphenylendiisocyanat*, $CO = NC_6H_4 - C_6H_4N = CO$, in Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser und löslich in Aether sind. — Kocht man dasselbe mit Alkohol, so entsteht *Diphenylendiurethan* oder *Diäthyldiphenylendicarbamat* $(COOC_2H_5NHC_6H_4-)_2$, in federartigen, bei 230° schmelzenden Krystallen, welche in Alkohol löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht durch Kochen von *Benzidin* mit *Chlorkohlensäureäther*. Durch Erhitzen des *Diphenylendicyanats* mit einem Ueberschufs

---

[1]) Ber. 1886, 1370. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 246. — [3]) JB. f. 1885, [illegible] — [4]) Chem. Soc. J. 49, 254, 257. — [5]) JB. f. 1885, 591. — [6]) JB. f. [illegible] 1, 361; f. 1885, 606.

von *Phenol* auf 140° gelangt man zu *Diphenyldiphenylendicarbamat*, $(COOC_6H_5-NHC_6H_4-)_2$; dieses ist schwer löslich in Eisessig und krystallisirt in Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 240 liegt. — *m-Toluylendiisocyanat*, $C_6H_3[CH_3, (N=CO)_2]$, entsteht durch successives Erhitzen von *Toluylendiaminchlorhydrat* mit Phosgen im Benzoësäuredampfbade (250°) und Diphenylamindampfbade. Das Destillat erstarrt zu Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, die indessen noch etwas Chlorwasserstoff enthalten, welcher bei wiederholter Destillation unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung abgespalten wird. Mit Alkohol gekocht geht das Toluylendiisocyanat über in das *Toluylendiurethan* $C_6H_3[CH_3,(NHCOOC_2H_5)_2]$, vom Schmelzpunkt 135°; beide Verbindungen wurden schon von Lussy [1]) beschrieben. Mit *Phenol* auf 130 bis 150° erhitzt, giebt das Toluylendiisocyanat das *Diphenyltoluylendicarbamat*, $C_6H_3[CH_3,(NHCOOC_6H_5)_2]$, welches aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 147,5° krystallisirt. — Aus *o-Toluylendiamin* erhielt Snape kein Cyanat, wie Er vermuthete, weil zuerst ein Carbamid, $C_6H_3(CH_3)(-NH-CO-NH-)$, entsteht, welches nicht weiterhin verändert wird; die intermediäre Bildung eines Carbamids nimmt Derselbe auch bei der Einwirkung des Phosgens auf die vorgenannten Basen an. — *o-Phenylendiurethan*, $C_6H_4(NHCOOC_2H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von *o-Phenylendiamin* mit *Chlorkohlensäureäther* auf 130°; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 88° schmelzen. — Erhitzt man *Phenylhydrazin* im *Phosgenstrom* auf 220 bis 250°, so entsteht *Phenylcyanat*.

L. Gattermann [2]) machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung halogensubstituirter *Amine* auf Phenylcyanat. Aequivalente Mengen von *Phenylcyanat* und *Dichlormethylamin* [3]) vereinigen sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 206°; durch Kalilauge wird es unter Bildung eines chlorsubstituirten Anilins zersetzt; es kommt ihm die Formel $C_8H_8Cl_2N_2O$ zu. — *Bromacetamid*

[1]) JB. f. 1874, 755. — [2]) Ber. 1886, 1639. — [3]) JB. f. 1879, 401.

…inigt sich in der Wärme mit Phenylcyanat zu *Monobrom-…ylacetylharnstoff*, $C_9H_9BrN_2O_2$, welcher aus Alkohol in Tafeln …tallisirt, vom Schmelzpunkt 221 bis 222°. — *Monochlordiäthyl-…*, $NCl(C_2H_5)_2$, ist eine bei 95° siedende, stechend riechende …igkeit, welche sich allmählich in ein wasserlösliches, schön …allisirendes Chlorhydrat verwandelt. — *Dichlormethylamin* …t energisch mit *Isocyanursäure*, unter Bildung eines chlor-…en Körpers, welchem durch Alkalien das Chlor in der …entzogen werden kann.

… Ginsberg und S. Bondzynski [1]) haben die *Rhodanin-…*) untersucht. — Durch Alkalien wird dieselbe gespalten in …*colsäure* und Sulfocyansäure; die erstere zugleich durch den …toff der Luft oxydirt zu *Disulfidglycolsäure*, $S_2(CH_2COOH)_2$. …rstellung der *Thioglycolsäure* wird passend Rhodaninsäure …mit der zwanzigfachen Menge einer heifsen 20 procentigen …sung versetzt, das ausgeschiedene basische *Baryumsalz der …colsäure*, $C_2H_2O_2SBa . 3H_2O$, mit Salzsäure zersetzt und …re in Aether aufgenommen. Die in Wasser, Alkohol und … sehr leicht lösliche *Disulfidglycolsäure* krystallisirt aus … in Blättchen oder Prismen, welche bei 100° schmelzen. … Alkohol krystallisirte *Kaliumsalz* hat über Schwefelsäure …net die Zusammensetzung $C_4H_4K_2O_4S_2 . 1^1/_2 H_2O$. Die …giebt mit Silbernitrat in wässeriger Lösung einen Nieder-…des *Silbersalzes* $C_4H_5AgS_2O_4$. Die Oxydation der Thio-…äure zu Disulfidglycolsäure wird schneller, als durch den …off der Luft, mit Eisenchlorid erreicht. Versetzt man …ung der Thioglycolsäure mit Eisenchlorid, so tritt eine … wieder verschwindende indigblaue Färbung auf, welche …satz von Ammoniak dunkelviolettroth wird; die Färbung …ahrscheinlich bedingt durch die Bildung des Ammonium-…der *Ferridthioglycolsäure*, $Fe(-S-CH_2-COONH_4)_3$. Auf … von viel Eisenchlorid verschwindet die Färbung. — *Disulfid-…äure* wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglycolsäure …t. — *Benzylidenrhodaninsäure* [2]) liefert, mit concentrirter

[1]) Ber. 1886, 113. — [2]) JB. f. 1884, 484.

Schwefelsäure erhitzt, *Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure*, sprechend der Gleichung $C_{10}H_7NS_2O + 4O = C_{10}H_7N$S
$= C_6H_4(SO_3H)CH = C(OH)COSCN$ (?). Zu deren Darstel erhitzt man Benzylidenrhodaninsäure mit der vierfachen M Schwefelsäure auf 110°, bis eine Probe mit Wasser kaum noch Fällung giebt. Sodann giefst man in Wasser. Der Niedersc wird abfiltrirt; die Lösung liefert concentrirt sehr leicht lösli biegsame Nadeln der neuen Säure. Salze derselben erhält aus obiger Lösung schön krystallisirt auf Zusatz von K Natronlauge oder Ammoniak; sie sind in überschüssigen Alka löslich, werden durch Essigsäure wieder gefällt und sind du Krystallisation aus heifsem Wasser zu reinigen. Die analysi *Salze* haben die Zusammensetzung $C_{10}H_6NS_2O_5K$, $C_{10}H_6NS_2O_5$ $C_{10}H_6NS_2O_5(NH_4)$; sie werden durch Mineralsäuren nicht zerl Erwärmt man das Natriumsalz mit der 20fachen Menge Salpe säure (spec. Gewicht 1,22), so entwickelt sich salpetrige Sä der auf dem Wasserbade eingetrocknete Krystallbrei ist in Wa sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Durch K stallisation aus Alkohol erhält man schwerer lösliche g Nadeln, $C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2)$ (über Schwefelsäure getrockn und in Alkohol leichter, dagegen in Wasser schwerer lösli weifse Nadeln ($C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2).H_2O$) (über Schwefelsä getrocknet). — Aus der *Benzylidenrhodaninsäure*, welche als Sulfocyanäther der *Sulfhydrylzimmtsäure* betrachtet werden ka wird die letztere gewonnen, indem man jene (10 Theile) 20procentigem Barytwasser (250 Theile) auf dem Was bade löst. Salzsäure fällt sodann die *Sulfhydrylzimmtsä* $C_6H_5CHC(SH)COOH$, aus. Sie ist in Wasser fast unlöslich, le löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 119°. In alkoholischer Lösung wirkt Jod oxydir auf dieselbe unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{22}S$
$= [C_6H_5CH = C(\overset{|}{S}) - COOC_2H_5]_2$, welche in langen, gelbli Nadeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisirt; diese sind leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Erhitzt Sulfhydrylzimmtsäure mit Bromwasserstoff in Eisessig, so steht ein krystallinisches Product.

J. Berlinerblau[1]) hat *Methylrhodaninsäure*, $CH_3CH(SH)CO(SCN)$, dargestellt, indem Er *α-Chlorpropionsäure*[2]) mit einer concentrirten wässerigen Lösung von *Rhodanammonium* erwärmte; es findet dabei lebhafte Reaction statt. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Krystallisation aus heifsem Wasser in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° erhalten; ihre Entstehung wird durch die Gleichung $2CNSNH_4 + C_3H_5ClO_2 + H_2O = C_4H_5NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$ ausgedrückt. — Durch Condensation der *Rhodaninsäure* mit *Methylal* unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure entsteht ein öliger, bald krystallisirender, süfs schmeckender Körper.

P. T. Austen und F. S. Smith[3]) untersuchten die Umsetzung des *Dinitrobrombenzols* mit *Sulfocyankalium*, welche beim Kochen der in Methylalkohol gelösten Verbindungen stattfindet; es scheidet sich dabei *Dinitrosulfocyanbenzol*, $C_6H_3(NO_2)_2SCN$, als gelbes krystallinisches Pulver aus; dasselbe schmilzt bei 139° und krystallisirt am besten aus Chloroform. Durch Zinn und Salzsäure wird es schwer reducirt, durch kochende Natriumcarbonatlösung wird es langsam gelöst. Mittelst concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich das Dinitrosulfocyanbenzol beim gelinden Erwärmen; das entstehende *Dinitrophenylmercaptan*, $C_6H_3(NO_2)_2SH$, wird durch Wasser gefällt und stellt, mit Wasser, Alkohol und Chloroform ausgekocht, ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkte 195° vor. Es ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig löslich in Nitrobenzol, leicht und unverändert löslich in concentrirter Salpetersäure. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure reagirt in der Wärme heftig mit Dinitrosulfocyanbenzol, und auf Zusatz von Wasser fällt *Dinitrophenylsulfid*, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$, welches aus kochendem Eisessig in zolllangen, sternförmigen Krystallaggregaten sich abscheidet; dieselben schmelzen bei 245°.

---

1) Ber. 1886, 124. — 2) JB. f. 1876, 683. — 3) Am. Chem. J. 8, 89; News 54, 59.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

Nach L. Henry[1]) erhält man durch Erwärmen von *Mono-chloracetonitril*[2]) mit Jodkalium in alkoholischer Lösung *Mono-jodacetonitril*, JCH_2CN, als farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt, stechend und zu Thränen reizend riecht und auf der Haut stark ätzend wirkt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt das spec. Gew. 2,3065 bei 12°, siedet bei 186 bis 187° und zersetzt sich sehr langsam in Berührung mit Wasser unter Bildung von Cyanwasserstoff. Mit Silberacetat liefert es *Acetoxyacetonitril*[3]). Aus Monojodacetonitril entsteht durch Einwirkung von Brom, welches wegen heftiger Reaction in kleinen Mengen und unter Wasser zugefügt wird, *Monobromacetonitril*, $BrCH_2CN$, eine farblose, stechend riechende, ätzende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,771[0], welche bei 148 bis 150° siedet. — Die Flüchtigkeit, der stechende Geruch, die ätzende Wirkung ist nach Henry abhängig von der Stellung des Stickstoffs und Halogens im Molekül, und außerdem beeinflußt diese die Reactionsfähigkeit mit positiven Elementen.

Derselbe[4]) berichtete über ein Beispiel für die früher er-wähnte[5]) Gesetzmässigkeit, betreffend die *Flüchtigkeit* der Sauer-stoff enthaltenden *Nitrile*: Das gleichzeitige Vorhandensein der Atomgruppen CO und CN vermehrt die Flüchtigkeit der be-treffenden Verbindungen auffallend, wenn jene Gruppen direct an einander gebunden sind. Er vergleicht *Cyanameisensäure-Aethyl-äther*[6]), $CN-CO-OC_2H_5$ (Siedepunkt 115°; spec. Gew. 1,01[3] bei 13,5°); *Cyanessigsäure-Aethyläther*[7]), $CN-CH_2-CO-OC_2H_{[5]}$ (Siedepunkt 208°, spec. Gew. 1,0664 bei 13,5°); *Acetoxyacetonitr[il]*, $CN-CH_2-O-COCH_3$ (Siedepunkt 175°, spec. Gew. 1,1003 b[ei]

---

[1]) Compt. rend. 103, 413. — [2]) JB. f. 1873, 730. — [3]) Dieser J[B.] S. 535. — [4]) Compt. rend. 102, 768. — [5]) JB. f. 1885, 623. — [6]) JB. f. 18[..] 550. — [7]) JB. f. 1874, 561.

3,5°); *Acetoxypropionitril*, $CN-CH_2-CH_2-O-COCH_3$ (Siedeunkt 205 bis 208°, spec. Gew. 1,0770 bei 13,5°). — *Acetxyacetonitril* wurde erhalten durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Monochloracetonitril; es ist leicht löslich in Wasser und wird durch concentrirte Salzsäure in Monochloressigsäure verwandelt. *Acetoxypropionitril* wurde dargestellt aus Oxypropionitril und Acetylchlorid; es ist in Wasser unlöslich.

A. Weddige [1]) untersuchte das polymere *Trichloracetonitril* [2]), welches früher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Paracyankohlensäureäther* [3]) erhalten wurde; dieser Weg giebt chlechte Ausbeute (4 bis 8 Proc.), man erhält es leichter durch Einwirkung von Salzsäure auf *Trichloracetonitril* [4]). Natrium wirkt icht auf dieses polymerisirend ein. — Zur Darstellung aus *Paraanyankohlensäureäther* erhitzt man 100 g desselben am Rückflussühler mit 200 g Phosphorpentachlorid, bis dieses verschwunden, nd sodann das Reactionsproduct mit dem gleichen Gewicht hosphoroxychlorid in Röhren 12 bis 15 Stunden auf 150 bis 155°. ach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wird mit eiskaltem Vasser behandelt, der erhaltene Krystallbrei einige Minuten mit uchender Salpetersäure zur Zerstörung der Nebenproducte auf em Wasserbade erwärmt und schliefslich aus Alkohol krystallirt. — *Trichloressigsäure-Aethyläther* (1 Thl.) in Alkohol ($1^1/_2$ Thln.) elöst, giebt mit 1 Mol. 10proc. Ammoniak versetzt in glatter msetzung *Trichloracetamid* [5]). — Die Polymerisation des Trichloretonitrils findet statt, wenn man dasselbe mit trockenem hlorwasserstoff gesättigt lange Zeit ($^1/_2$ Jahr) in hellen Gläsern em Sonnenlicht aussetzt. Das in heifsem Alkohol, in Benzol, ether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösliche, in Vasser unlösliche *polymere Trichloracetonitril* schmilzt bei 96° nd ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Säuren wird es ur schwer zersetzt unter Bildung von Kohlensäure und Amoniak. Alkoholische Kalilauge wirkt zersetzend, indem Chlororm und Cyanursäure entstehen. Dem polymeren Trichloracetoni-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 76. — [2]) JB. f. 1883, 482. — [3]) JB. f. 1873, 529. [4]) JB. f. 1885, 626. — [5]) Daselbst.

tril kommt danach die *Constitution* $(CN)_3(CCl_3)_3$ zu, es erscheint als Derivat einer als *Kyanidin* zu bezeichnenden Verbindung [–N–CH=N–CH=N–CH=] und ist als *Perchlortrimethylkyanidin* aufzufassen. — Paratrichloracetonitril giebt mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur *Amidodiperchlormethylkyanidin* $(CN)_3(CCl_3)_2NH_2$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 166° krystallisirt; es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig löslich, es hat keine basischen Eigenschaften. Mit alkoholischem Kali scheint es *Ammelid* zu liefern, mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung entsteht eine bei 150° schmelzende Verbindung. — *Diamidoperchlormethylkyanidin*, $(CN)_3CCl_3(NH_2)_2$, entsteht durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen des p-Trichloracetonitrils mit alkoholischem Ammoniak auf 105 bis 110°; es krystallisirt aus Alkohol entweder in alkoholhaltigen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden, welche an der Luft zu Pulver zerfallen, oder in kurzen sechsseitigen Prismen; es schmilzt bei 235 bis 236°. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer dagegen in Aether und kaltem Benzol; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Es ist eine schwache Base; das *Chlorhydrat*, $(CN)_3CCl_3(NH_2)_2 . HCl . 2H_2O$, perlmutterglänzende Blätter bildend, wird durch Wasser dissociirt. Das *Platindoppelsalz* bildet orangegelbe Prismen, auch das Nitrat und Sulfat krystallisiren gut. Das Chlorhydrat wird durch Alkalien und Ammoniak unter Abspaltung von Chloroform zerlegt und es entsteht eine Verbindung $C_3N_3(NH_2)_2OH$, in perlmutterglänzenden Nädelchen krystallisirend, deren Platinsalz gelbe Prismen bildet, deren Chlorhydrat gut krystallisirt, und in welcher vielleicht *Ammelid* vorliegt. — Durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen des polymeren Trichloracotonitrils mit wässerigem Ammoniak auf 120°, oder mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° entsteht ebenfalls die vorerwähnte Verbindung. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässeriges oder alkoholisches Methylamin auf p-Trichloracetonitril und es entsteht das Methylmonamid-*Methylamidodiperchlormethylkyanidin*, $C_3N_3(CCl_3)_2NHCH_3$, welches kleine, bei 115 bis 117° schmelzende Krystalle bildet; es ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Benzol, und ist nicht basischer

Natur. Mit alkoholischem Methylamin auf 110° erhitzt, liefert das Nitril das Dimethyldiamid, *Dimethylamidoperchlormethylkyanidin*; aus Benzol krystallisirt, schmilzt es bei 206 bis 207°; es ist in Alkohol löslich. Das Chlorhydrat desselben giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz in gelben Nadeln. Das Methyldiamid, *Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin*, $C_3N_3(NH_2, NHCH_3)CCl_3$, entsteht aus dem Monamid, oder Methylmonamid durch Erhitzen mit alkoholischem Methylamin, resp. Ammoniak auf 110°; es schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei 153 bis 155° und ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. Mit wässerigem Methylamin mehrere Stunden auf 120° erhitzt, liefert das Paratrichloracetonitril, neben dem Dimethyldiamid, die *zweifach methylamidirte Cyanursäure* [1]), $C_3N_3(NHCl_3)_2OH$, in allen Eigenschaften übereinstimmend mit der schon bekannten Säure.

Nach L. Henry [2]) entsteht das *Malonnitril*, $CH_2(CN)_2$, in geringer Menge durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf *Malonamid* [3]); dagegen bis zu 25 Proc. aus *Cyanacetamid* [4]), wenn dieses (1 Mol.) mit Phosphorpentoxyd (1 Mol.) gemischt im Wasserbade erhitzt wird. Das *Malonitril*, eine weifse, krystallinische Masse, schmilzt bei 29 bis 30° und destillirt bei 218 bis 219°; es scheint sich bei längerem Erhitzen zu polymerisiren; seine Dampfdichte, 2,33, entspricht der Formel $CH_2(CN)_2$. Es ist geruchlos und geschmacklos, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt in Ammoniak und Malonsäure, bei 150° dagegen in *Monochloressigsäure*, Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine weifse Fällung, welche sich am Licht gelb färbt und sich beim Erwärmen explodirend zersetzt; es scheint eine Verbindung $CAg_2(CN)_2$ vorzuliegen.

In einer weiteren Mittheilung [5]) behandelte Derselbe die *Flüchtigkeit der Dinitrile* und zog den Schluss: Die Anhäufung der Cyangruppen in organischen Verbindungen vermehrt die

---

[1]) JB. f. 1885, 618. — [2]) Compt. rend. 102, 1394. — [3]) JB. f. 1884, 1109. — [4]) JB. f. 1874, 561. — [5]) Compt. rend. 102, 1481.

Flüchtigkeit derselben und bedingt die Eigenschaft derselben, eisartig krystallinisch zu erstarren. Die Flüchtigkeit ist am gröfsten, wenn die Cyangruppen unter sich gebunden sind, wie im Dicyan, $(CN)_2$ (Siedepunkt — 25°); sie nimmt bedeutend ab durch Eintritt von CH_2 (Malonnitril, $CN-CH_2-CN$, Siedepunkt 219°), und der Einflufs verschwindet vollkommen, wenn die Cyangruppen durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind (Aethylencyanid, $CN-CH_2-CH_2-CN$, Siedepunkt 265°; Trimethylencyanid, Siedepunkt 275°).

G. Pisanello [1]) hat beobachtet, dafs durch Reduction des *Propionitrils* mit Zink und Salzsäure in verdünnter alkoholischer Lösung neben *Monopropylamin* auch *Di- und Tripropylamin* entstehen.

O. Jakoby [2]) hat die Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Capronitril*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2CN$, untersucht. — 10 g Capronitril, 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,8 g Natrium wurden in alkoholischer Lösung 30 Stunden bei 100° erhitzt, sodann ausgeschiedenes Kochsalz abfiltrirt und die Lösung im Vacuum so lange destillirt, als noch Flüssigkeit überging. Aus dem Rückstande nimmt Aether ein gelbes Oel auf und diese Lösung liefert, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet, einen krystallinisch erstarrenden Rückstand; anhaftendes Oel wurde abgeprefst und das *Capramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOH)NH_2$, aus Benzol krystallisirt. Es bildet fettig glänzende, silberweifse Tafeln vom Schmelzpunkt 58°, welche schwer löslich sind in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Kalilauge und Salzsäure. Ein beständiges Natronsalz des Capramidoxims war nicht zu erhalten. *Capramidoximchlorhydrat*, $C_6H_{14}N_2O . HCl$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heifsem Aether und sehr hygroskopisch. Capramidoxim wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in *Acetylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_2H_3O)NH_2$, übergeführt, welches bei 57° schmilzt, aus Benzol-Ligroin in seideglänzenden Schuppen krystallisirt und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich ist. Es ist unlöslich in Natronlauge, dagegen leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Capra-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 446. — [2]) Ber. 1886, 1500.

idoxim, mit Benzoylchlorid erwärmt, liefert *Benzoylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_7H_5O)NH_2$, vom Schmelzpunkt 105 bis 106°, welches in Alkohol, Aether, Benzol löslich und in Wasser unlöslich ist, sowie feine Nadeln bildet; auch in Alkali ist es nicht, in Salzsäure jedoch löslich. — Zur Darstellung des *Capramidoximäthyläthers*, $C_5H_{11}C(NOC_2H_5)NH_2$, kocht man Capramidoxim mit äquivalenter Menge Jodäthyl und Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, dampft ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Derselbe hinterläſst die Verbindung als langsam erstarrendes Oel; die abgepreſsten, nach Citronat riechenden Krystalle schmelzen bei 35° und bestehen aus langen, hygroskopischen Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich sind. Durch Kochen des Capramidoxims (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) wird *Capronylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_6H_{11}O)NH_2$, erhalten; dasselbe lieſs sich durch Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroin und Sublimation in glänzenden Flittern vom Schmelzpunkt 115° gewinnen; es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es löst sich in Salzsäure, nicht in Natronlauge. Erhitzt man es mit Natronlauge, so geht es dennoch in Lösung, aber diese enthält Capronsäure. In dem Capronylcapramidoxim läſst sich der Stickstoffgehalt durch die Natriumschmelze nur schwierig nachweisen. — Capramidoxim liefert in Benzollösung mit *Carbonylchlorid* einen gummiartigen Niederschlag (von *Carbonylcapramidoxim*, $[C_5H_{11}C(NH_2){=}NO-]_2CO$, und Capramidoximchlorhydrat), welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; das Chlorhydrat ist in Wasser löslich; die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzol; sie bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, welche basische Eigenschaften besitzen. — Durch andauerndes Erhitzen des Capramidoxims mit einer überschüssigen Menge *Chloral* erhält man eine Lösung, aus welcher Wasser *Capramidoximchloral*, $C_5H_{10}C(NOH)NH_2 . CCl_3COH$, fällt; durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, bildet dieses perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130°; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in heiſsem Wasser und Benzol leicht löslich. — Ein Azoxim konnte aus Capramidoxim

weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid oder durch Destillation der Acetyl- oder Benzoylderivate mit Wasserdampf[1]) erhalten werden.

Nach E. Bornemann[2]) entsteht durch etwa 12stündige Einwirkung von *Hydroxylaminchlorhydrat* (1 Mol.) auf *Zimmtaldehydcyanhydrin*[3]) (1 Mol.) in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von berechneter Menge Natriumcarbonat zur Bindung der Salzsäure, bei 50° das *Zimmtaldoxim*, $C_6H_5CH = CH - CH(NOH)$, welches aus heifsem Benzol oder Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 136° krystallisirt; es ist in Aether, Chloroform, Alkohol, Alkalien und Säuren leicht löslich. Beim Erwärmen mit Säuren wird es zersetzt, mit Fehling'scher Lösung findet Reduction statt. *Benzoylzimmtaldoxim*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH(NOCOC_6H_5)$, entsteht durch Zusammenbringen des Aldoxims mit Benzoylchlorid unter Abkühlung; das Reactionsproduct wird nach dem Waschen mit Kalilauge aus Alkohol krystallisirt und in Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 125° erhalten; es ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich. — Nimmt man das Digeriren des *Zimmtaldehydcyanhydrins* mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur (7°) vor, so entsteht neben dem Zimmtaldoxim auch das *Phenylvinyloxäthenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH(OH){-}C(NOH)NH_2$, welche von einander getrennt werden können durch die Löslichkeit des ersteren in Aether; das letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen oder Nadeln, welche sich bei 136° zersetzen und bei 141° zu einer schwarzen Masse zerfliefsen. Beim Eindampfen seiner wässerigen oder salzsauren Lösung tritt Zersetzung ein.

A. Haller[4]) hat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von *Cyancampher* eine zwischen 270 und 290° siedende Flüssigkeit erhalten, welche zum gröfsten Theil aus *Camphocarbonsäure-Aethyläther*[5]) besteht; denn derselbe wird durch Alkalien in der Kälte verseift und in *Camphocarbonsäure* über-

---

[1]) Vergl. JB. f. 1885, 1138. — [2]) Ber. 1886, 1512. — [3]) JB. f. 1884, 935. — [4]) Compt. rend. **102**, 1477. — [5]) Roser, JB. f. 1885, 1536.

führt, deren Schmelzpunkt, frühere Angaben berichtigend, bei 8 bis 129° gefunden wurde. Cyancampher ist danach als das itril der Camphocarbonsäure aufzufassen. — *Cyancampher* löst ch in warmer, concentrirter Natronlauge auf und es scheiden ch in der Kälte feine Nadeln, $C_{10}H_{14}NaO-CN$, aus, welche nur nter Ausschliessung von Wasser und Kohlensäure beständig ind; sie sind hygroskopisch und in Alkohol löslich. Ebenso ird eine Kaliumverbindung $C_{10}H_{14}KO-CN$ in Form sich fettig nfühlender Blättchen erhalten, welche in Alkohol löslich sind, urch Wasser unter Rückbildung von Cyancampher zersetzt erden und an der Luft Wasser und Kohlensäure aufnehmen.

Nach P. Klason[1]) besteht das Erhitzungsproduct von hodanammonium, Liebig's *rohes Melam*[2]), aus *rhodanwasserstoff-urem Melamin*, *Melam* und *Melem*. Das Melamin, welches nach üheren Angaben durch Kochen des Melams mit Kalilauge ent-ehen sollte, ist in diesem schon enthalten. Heifses Wasser tzieht dem rohen Melam das Melaminsalz, der Rückstand nterläfst mit verdünnter Kalilauge, in der Kälte behandelt, iebig's reines Melam; kocht man dasselbe mit Kalilauge Theil Melam, 4 Theile Aetzkali, 80 Theile Wasser) 24 Stunden f dem Wasserbade, so geht das *Melam* als *Ammelin* in Lösung nd das *Melem* bleibt ungelöst. — *Melam*, $C_6H_9N_{11}$, ein farb-ses, in Wasser unlösliches Pulver, ist eine schwache Base, elche in dem rohen Melam als Rhodanat vorhanden ist; da es urch Säuren oder Alkalien ausschliefslich in Ammelin und Am-oniak übergeführt wird, ist seine Constitution $(NH_2)_2C_3N_3-NH-C_3N_3(NH_2)_2$. — *Melem*, $C_6H_7N_{10}$, ist ebenfalls eine chwache Base und dem Melam sehr ähnlich; es wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder concentrirter Schwefel-säure in *Ammelid* und Ammoniak verwandelt, wonach sich die Constitution $NH_2C_3N_3-(NH)_2-C_3N_3NH_2$, ergiebt. — *Melon*[3]), ie Verbindung, welche bei gelindem Glühen verschiedener hodan- und Cyanurverbindungen entsteht, hat nach Klason ie Constitution $C_3N_3-(NH)_3-C_3N_3$; dasselbe geht unter

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 285 (der Verf. schrieb sich früher Claësson).
[2]) JB. f. 1874, 790; f. 1875, 712. — [3]) JB. f. 1850, 363.

Einwirkung der Alkalien über in *Cyamelursäure*[1]), $(CN)_6NH(OH$ oder deren Anhydrid, $(CN)_6NH(OH)_2O$, und weiterhin in Cyan säure. — Der *Melonwasserstoff*[2]) zerfällt beim Behandeln m Alkalien in Cyamelursäure und Ammelid; Klason bezeichnet il als *Cyamelon* und giebt ihm die Formel $(C_3N_3)_3(NH)_3N$.

Derselbe[3]) berichtete in einer folgenden Abhandlung über d normalen *Melamine;* zunächst über die Identität des Melamins a Cyanurchlorid und aus Melam[4]), welchen auch die krystall graphische Untersuchung von M. Weibull lieferte. Die Kr stalle zeigen die Flächen: (110), (001), (011); beobachtet sind d Winkel: (110):($\bar{1}$10) = 74° 52′; (110):(001) = 76° 59′; (001):(01 = 41° 56′; (011):(110) = 45° 27′; (011):($\bar{1}$10) = 68° 57′; s sind monoklin $a:b:c = 1{,}4091:1:0{,}9783$; $\beta = 68°\,13'$. Deutlic Spaltbarkeit nach (001), undeutliche nach (110). Auslöschung i diagonal. Die Symmetrieebene ist Ebene der optischen Axe Doppelbrechung negativ. Mit diesen Beobachtungen stimme die Angaben Liebig's[5]) nicht überein. — Den Schmelzpun des normalen *Trimethylmelamins*[6]) fand Klason bei 115°, d Siedepunkt liegt über 360°; es wurde gewonnen durch Einleit von Methylamin in die ätherische Lösung des Cyanurchlori und Erhitzen des entstehenden *Chlorcyanurdimethyldiamins*[7]) m Methylamin. — Auf analoge Weise wurde *Triäthylmelamin*[7]) g wonnen, welches bei 73° schmilzt und zwei Platinsalze bild $C_9H_{18}N_6 . 2HClPtCl_4$ und $(C_9H_{18}N_6HCl)_2PtCl_4$. — Ebenso wur dargestellt *Triphenylmelamin*[8]) vom Schmelzpunkt 225° u *p-Tritolylmelamin* vom Schmelzpunkt 283°; aufserdem *Monophen melamin* in Prismen vom Schmelzpunkt 284°; von letzterem wur ein schwer lösliches *Platinsalz*, $[C_3N_3(NHC_6H_5)(NH_2)_2 . HCl]_2 . PtC$ erhalten. Normales *Ammelin*, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, entsteht a Melam oder Chlorcyanurdiamid[9]) mit Alkalien, aus Thioammel durch Oxydation mit Permanganat, durch Verseifung der Aeth der Diamidocyanur- und Diamidothiocyanursäureäther mit Sa

---

[1]) JB. f. 1874, 790. — [2]) JB. f. 1855, 455. — [3]) J. pr. Chem. [2] 290. — [4]) Vergl. das vorhergehende Referat. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 18. — [6]) JB. f. 1885, 617. — [7]) JB. f. 1885, 617. — [8]) JB. f. 1885, 636. [9]) Klason, vergl. diesen JB., folgende Seite.

are. Aus warmer Lösung fällt es in mikroskopisch kleinen adeln aus; es löst sich in warmer Sodalösung und scheidet h in der Kälte wieder aus; in concentrirtem Ammoniak ist es slich. Das *Chlorhydrat des Ammelins*, $(CN)_3(NH_2)_2OH.HCl$, ldet in Wasser schwer lösliche Prismen. — *Chlorcyanurdiamid* ird durch Kaliumsulfhydrat leicht gelöst und auf Zusatz von ssigsäure krystallisirt normales *Thioammelin* in Nadeln, welches Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich t; sein *Sulfat*, sowie das *Chlorhydrat*, $(CN)_3(NH_2)_2SH.HCl$, bilden hwer lösliche Prismen; mit Platinchlorid giebt es eine gelbe llung. Durch Kaliumpermanganat wird es bei gewöhnlicher mperatur zu Ammelin oxydirt. Das normale Thioammelin ist 310 Theilen Wasser löslich, das schon bekannte Thioammelin [1]) ll sich in 145 Theilen Wasser lösen. — *Normales Ammelid Melanurensäure* [2]) entsteht aus *Melem* [3]), sowie *Ammelin* beim Ertzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160°, beim gelinden hitzen der Aether der *Amidocyanursäure* und *Amidothiocyanursäure* und bei der Oxydation des *Thioammelids* mit Kaliumpermannat. Ammelid fällt aus warmer Lösung in mikroskopischen, einen prismatischen Krystallen aus; es löst sich in warmer dalösung und bleibt auch in der Kälte gelöst, wodurch es sich m Ammelin unterscheidet und von demselben trennen läfst. - Liebig's Ammelid war ein Gemisch von Ammelin und Amelid. — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylthiocyanurat i 180°, unter Bildung von *Amidothiocyanursäure-Aethyläther* und *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther*, von denen der letztere in ether unlöslich ist. Der erstere schmilzt bei 112°, ist in Aether, chwefelkohlenstoff und Alkohol löslich, dagegen schwer löslich alkoholischem Ammoniak, er hat basische Eigenschaften und ird durch Säuren sehr leicht in Mercaptan und Ammelid gealten. Er bildet nach Weibull rhombische Krystalle mit n Flächen: (110) und (101), $(110):(1\bar{1}0) = 67^{\circ} 35'$; $(110):(101)$ $65^{\circ} 8'$; $(101):(1\bar{1}0) = 60^{\circ} 36{,}5'$; $a:b:c = 0{,}6692:0{,}3912$. Spalt-

1) JB. f. 1875, 732. — 2) Dieser JB., Seite 541. — 3) Vergl. das vorherende Referat.

barkeit nach (101). Die Axenebene ist parallel dem Brachypinakoid, die spitze Bisectrix ist zusammenfallend mit Axe *c*, der Axenwinkel für weifses Licht = 58°. — Der in Alkohol lösliche *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther* bildet Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, er geht beim Behandeln mit Säuren leicht in Ammelin über. — Wie die analogen Aethyläther wurden gewonnen: der undeutlich krystallisirende *Amidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt 82° und *Diamidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt 178°.

H. H. Fries[1]) hat Umsetzungsproducte des *Cyanurchlorids* mit *α-Naphtylamin* untersucht. — 1 Mol. Cyanurchlorid und 2 Mol. α-Naphtylamin wurden in absolut ätherischer Lösung rasch gemischt; die Lösung hinterliefs, von ausgeschiedenem Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirt, beim Verdampfen *einfach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(NHC_{10}H_7)$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirte. — Tropft man eine ätherische Lösung von 4 Mol. Naphtylamin langsam in eine solche Lösung von 1 Mol. Cyanurchlorid, so enthält die ätherische Lösung *zweifach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_{10}H_7)_2$, welches, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 215° darstellt; dieselben sind schwerer löslich als die Nadeln der ersten Verbindung. — *α-Trinaphtylmelamin* entsteht aus den vorerwähnten Zwischenproducten durch weitere Einwirkung von Naphtylamin bei 100°; es krystallisirt aus Chloroform in Nadeln, welche bei 223° schmelzen.

Derselbe[2]) hat auch die Einwirkung von *β-Naphtylamin*, *Toluylendiamin* und *Phenylhydrazin* auf *Cyanurchlorid* untersucht. — Das *Cyanurchlorid* wurde von Ihm dargestellt durch Zusammenleiten von Chlor und Blausäure in Chloroform, und zwar wurde stets das Chlor im Ueberschufs erhalten; es entsteht derart fast ganz frei von Nebenproducten. Wie die α-Naphtylaminderivate wurden die analogen β-Naphtylamin-

---

[1]) Ber. 1886, 242; Chem. Soc. J. 49, 314. — [2]) Ber. 1886, 2055; Chem. Soc. J. 49, 739.

erivate gewonnen. *Primäres β-Naphtylamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2NHC_{10}H_7$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 154°. *Secundäres β-Naphtylamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_{10}H_7)_2$, wird aus heißem Alkohol in bei 178° schmelzenden Nadeln erhalten. *Tertiäres β-Naphtylmelamin*, $(CN)_3(NHC_{10}H_7)_3$, bildet, aus Nitrobenzol und etwas Alkohol krystallisirt, bei 209° schmelzende Nadeln. Aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* in Aether und 2 Mol. *Toluylendiamin* in Alkohol gelöst entsteht bei tropfenweiser Mischung das *primäre Toluylendiamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(NHC_7H_6NH_2)$, welches sich beim langsamen Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. *Secundäres Toluylendiamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_7H_6NH_2)_2$, entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösung von Cyanurchlorid und alkoholischer Lösung von Toluylendiamin. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in Nadeln, welche sich bei 172° zersetzen. *Tertiäres Toluidylmelamin*, $(CN)_3(NHC_7H_6NH_2)_3$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Cyanurchlorid und Toluylendiamin im Rohr auf 100°; es krystallisirt aus kochendem Alkohol in rothen Krystallen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. — Mischt man ätherische Lösungen von Cyanurchlorid und *Phenylhydrazin* tropfenweise, so entsteht *primäres Phenylhydrazincyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(N_2H_2C_6H_5)$, welches als krystallinische weiße Masse beobachtet wurde. — *Secundäres Phenylhydrazincyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(N_2H_2C_6H_5)_2$, erhalten durch schnelles Mischen der ätherischen Lösungen der Componenten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — Wird das primäre Derivat mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht *tertiäres Anilylmelamin*, $(CN)_3(N_2H_2C_6H_5)_3$.

Urethane, Harnstoffe, Thioharnstoffe und Verwandtes.

G. Arth [1]) theilte mit, daſs, wie Campholurethan [2]), Mentholurethan [3]) und Aethylurethan, so auch *Isobutyl-*, *Amyl-*, *Capryl-*

[1]) Compt. rend. **102**, 977; Bull. soc. chim. [2] **45**, 702; Ann. chim. phys. [6] 8, 428. — [2]) JB. f. 1882, 393. — [3]) Daselbst.

urethan durch alkoholisches Kali gespalten werden in Kali
cyanat und den betreffenden Alkohol. Wie Camphol-
Mentholurethan [1]), so destillirt auch *Octylurethan* nicht unzers
sondern es bleibt ein Rückstand von Cyanursäure. — *Oc*
urethan wurde gewonnen durch Erhitzen von Caprylalkohol
Chlorcyan auf 100°; es destillirt unter 20 mm Druck bei 1
bei gewöhnlichem Druck bei 230 bis 232°; es bildet farblose K
stalle, welche bei 54 bis 55° schmelzen, in heißem Wasser bein
unlöslich, in Alkohol aber sehr leicht löslich sind.

P. Jacobson [2]) hat beobachtet, daſs durch Oxydation
Phenylsulfurethans [3]) mit Kaliumferricyanid das *Aethoxysenfö*
$C_2H_5O\overline{C = N - C_6H_4 - S}$, entsteht; zur Darstellung dessell
dient folgendes Verfahren: 18,4 g mit Alkohol angefeuchte
Phenylsulfurethan wurden mit 150 ccm Natronlauge (spec. G
wicht 1,3) versetzt und diese auf 400 ccm verdünnte Lösung
Portionen von je 20 ccm zu 600 ccm einer 20 procentigen Kaliu
ferricyanidlösung, welche auf 80 bis 90° erwärmt war, in Zw
schenräumen von fünf Minuten eingetragen. Der aus der Lösu
sodann mit Aether ausgezogene Körper wird mit Wasserdam
destillirt; zuerst geht das Aethoxysenföl als Oel über, dann
Kühler krystallisirendes, der Oxydation entgangenes Phenylsu
urethan. Durch Kochen des Aethoxysenföls mit concentrirter Sa
säure wird dasselbe gespalten in *Oxyphenylsenföl* [5]), $HO\overline{C=N-C_6H_4}$
oder *Oxymethenylamidophenylmercaptan*; der Schmelzpunkt sei
Acetylderivates wurde bei 60° beobachtet. *Amidophenylmerca*
tan entsteht aus dem Oxysenföl beim Schmelzen mit Kali u
beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°. Das Oxysenföl destill
unzersetzt über 360°. — Zur Aufklärung der Constitution d
Phenylsulfurethansulfürs [6]) kann eine Beobachtung über das Ve
halten derselben gegen warmes alkoholisches Kali beitrage
durch dasselbe wird es nämlich quantitativ in *Phenylsulfureth*

---

[1]) JB. f. 1882, 393. — [2]) Ber. 1886, 1811. — [3]) JB. f. 1869, 630.
[4]) JB. f. 1880, 408. — [5]) JB. f. 1879, 350. — [6]) Siehe Jacobson, die
JB.: aromatische Alkohole (o-Amidophenylmercaptan).

gespalten; dieses Verhalten spricht für die Constitution jener Verbindung als eines Disulfids, $[(C_2H_3O, C_6H_5N)\equiv C-]_2=S_2$.

H. J. H. Fenton [1]) benutzte die Beobachtung, dafs *Ammoniumcarbamat* mit Natriumhypochlorid behandelt die Hälfte des Stickstoffs und mit Natriumhypobromid die zweite Hälfte des Stickstoffs als solchen abgiebt, um die durch Wasser bewirkte Umwandlung jenes Salzes in Ammoniumcarbonat, in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Masse und Temperatur und ebenso die umgekehrte Reaction zu verfolgen. Gröfsere Wassermenge und höhere Temperatur beschleunigen die Reaction. — Derselbe will auch den Verlauf der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat und wahrscheinlich auch Ammoniumcarbamat verfolgen, da man mit Natriumhypochlorit und Natriumhypobromid Harnstoff, Ammoniumcarbamat und Ammoniumcarbonat neben einander bestimmen kann.

A. Emmerling [2]) hat das Verhalten von *Harnstoff*, *Harnsäure* und Ammoniumsulfat gegen salpetrige Säure untersucht, veranlafst durch die Frage, ob Salpetrigsäure zur Harnanalyse verwendbar sei; Er findet, dafs die Zeitdauer der Reaction, Stärke der Säure und Temperatur von Einflufs sind, und dafs sich dadurch die früheren verschiedenen Beobachtungen [3]) erklären. Der Verlauf der Reaction wurde durch Bestimmung des als Gas im Vacuum entwickelten Stickstoffs nach einer früher beschriebenen [4]), etwas modificirten Methode verfolgt. Essigsäure und Kaliumnitrit wirken auf Harnstoff nach der Gleichung $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + N_2 + 2H_2O$; die Reaction geht zu Ende bei genügend langer Dauer und verläuft schneller mit concentrirter Essigsäure und in der Wärme. Ebenso verläuft die Reaction, wenn Essigsäure durch Salpetersäure ersetzt wird; überschüssige concentrirte Säure ist dem Verlaufe günstiger als verdünntere Säure. *Ammoniumsulfat* wird durch Kaliumnitrit und Essigsäure sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, auch mit verdünnter Essigsäure zerlegt, indem sämmtlicher Stickstoff als solcher frei wird. Harnsäure wird nur unvollständig durch Salpetrigsäure zersetzt.

[1]) Chem. News 53, 13. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 32, 440. — [3]) JB. f. … — [4]) In der JB. f. 1879, 889 besprochenen Abhandlung.

Nach H. Eckenroth[1]) erhält man eine Verbindung Harnstoff mit Phenol, wenn *Diphenylcarbonat*[2]) (1 Mol.) in kochendem Alkohol gelöst, mit Ammoniak (2 Mol.) versetzt danach die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks dem Wasserbade digerirt wird. Der *Phenolharnstoff*, CO(N . $2 C_6H_5OH$, scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blätt ab; er ist unter Zerfall leicht löslich in Wasser und Alk zersetzt sich an der Luft und schmilzt bei 61°. Der Ph harnstoff entsteht auch durch directe Vereinigung von Pl mit Harnstoff.

A. Barr[3]) hat die Beobachtung von Merz und Wei über die Bildung von *Triphenylguanidin* beim anhaltenden Ko von *Diphenylharnstoff*, welche Hentschel[5]) nicht bestätigte, prüft und als richtig befunden. Diphenylharnstoff zersetzt sowohl allein erhitzt, als auch beim Erhitzen im Wasserstoffst unter Bildung von Triphenylguanidin, Kohlensäure und An im Kohlensäurestrom oder im verschlossenen Gefäſs bleibt mehr Harnstoff unzersetzt. Wie Diphenylharnstoff, zerfällt *Di-p-tolylharnstoff*[6]) in *Tri-p-tolylguanidin*[7]), Kohlendioxyd p-Toluidin. — *Di-o-tolylharnstoff*[8]) sublimirt beim Erhitzen offenen Gefäſs; im geschlossenen Gefäſs bildet sich viel Tol und Kohlendioxyd, neben einer hochsiedenden Base; krystallis Tri-o-tolylguanidin[8]) wurde nicht erhalten.

A. Haller[9]) fand, daſs *Harnstoff* (1 Mol.) beim Erhitzen alkoholischem Kali (1 Mol.) im Wasserbade gespalten wir *Kaliumcyanat* und Ammoniak: $CO(NH_2)_2 + KOH = C$($+ NH_3 + H_2O$. Analog wird *Aethylharnstoff* zerlegt in *Kal cyanat* und Aethylamin; asymmetrischer *Diäthylharnstoff*[1 Kaliumcyanat und Diäthylamin. *Thioharnstoff* verwandelt schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung theilweis Rhodanammonium; bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht S

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 623. — [2]) JB. f. 1869, 428. — [3]) Ber. 1765. — [4]) JB. f. 1869, 640. — [5]) JB. f. 1883, 492. — [6]) Weith, JB. f. 754. — [7]) Buff, JB. f. 1869, 641 f. — [8]) Berger, JB. f. 1879, 335 [9]) Compt. rend. 102, 974; Ann. chim. phys. [6] 9, 275; Bull. soc. chi 45, 704. — [10]) JB. f. 1883, 636.

anat, Ammoniumsulfid und ein grofser Theil des Thioharnstoffs eibt unangegriffen. *Aethylisocyanat* und *Aethylisocyanurat* wern durch alkoholisches Kali in Kaliumcarbonat und Aethylamin erlegt.

Im Anschlufs an Seine Untersuchung [1]) über die Condenation des Harnstoffes mit *Acetessigäther* hat R. Behrend [2]) das Verhalten *substituirter Harnstoffe* gegen jenen Aether untersucht. – *Phenylharnstoff* vereinigt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure nicht mit *Acetessigäther*, auch verbindet er sich nicht mit diesem bei directem Erhitzen; leicht und glatt entsteht dagegen ein *Condensationsproduct*, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, wenn die beiden Körper mit Aether unter Druck erhitzt werden. Man erhitzt 10 g Phenylharnstoff, 20 g Acetessigäther und 10 ccm Aether Stunden auf 140 bis 150°. Es wird dabei Kohlensäure abgespalten. Die mit verdünnter Kalilauge gewaschene Reactionsmasse wird in Aether gelöst, die Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt; es bleibt ein dickflüssiges, gelbes Oel, $C_{13}H_{16}N_2O_3$ ($= C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 - H_2O$); durch Alkalien oder Natriumalkoholat wird dasselbe gespalten in Kohlensäure, Alkohol, Aceton, Ammoniak und Anilin. Auch in seinem Verhalten gegen Säuren weicht dieses Phenylderivat von dem analog entstehenden *Uramidocrotonsäureäther* [3]) ab; während dieser durch Salzsäure gespalten wird unter Bildung von *Acetessigäther* und einer Spur von Urethan, entsteht aus dem Condensationsproduct $C_{13}H_{16}N_2O_3$ beim Kochen mit Salzsäure neben den Spaltungsproducten des Acetessigäthers, Ammoniak und Anilin, noch *Carbanilidsäureäther* [4]), dessen Entstehung sich durch die vorhergehende Bildung von *Carbanil* nach der Gleichung $COOC_2H_5-CH_2-C(CH_3)=[-NH-CO-NC_6H_5-]+2H_2O = CH_3CO-CH_3 + CONC_6H_5 + NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$ und dessen Vereinigung mit Alkohol erklärt. Der Carbanilidsäureäther entsteht auch beim Kochen des Condensationsproductes mit Wasser oder Schwefelsäure. – Durch Einwirkung von Brom auf Carbanidssäureäther

---

[1]) JB. f. 1885, 654. — [2]) Ber. 1886, 219; Ann. Chem. 233, 1. — [3]) JB. f. 1885, 654. — [4]) JB. f. 1870, 795.

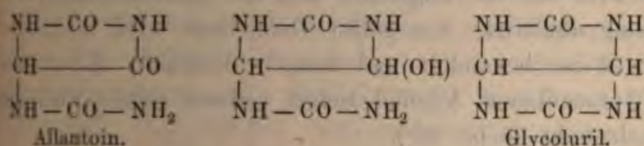
bei Gegenwart von Wasser entsteht *p-Monobromcarbanilidsäureäther*, $C_9H_{10}NO_2Br$[1]), bei 81⁰ schmelzend; derselbe wurde durch alkoholisches Kali gespalten unter Bildung von p-Bromanilin. Sättigt man die ätherische Lösung des Carbanilsäureäthers mit Salpetrigsäure, so entsteht der *p-Nitrocarbanilidsäureäther*, $C_9H_{10}N_2O_4$, welcher aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 127⁰ krystallisirt; er ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther sehr wenig, in Wasser und Alkalien gar nicht löslich. Durch Kalilauge wird er beim Kochen gespalten und *Mononitrophenol* gebildet. Mit Zinn und Salzsäure in Alkohol wird der Nitroäther reducirt und es scheidet sich das schwer lösliche *Zinndoppelsalz* des *Amidoäthers* in breiten Nädelchen ab; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_{12}N_2O_2)_2 . SnCl_2 . H_2O$. Das aus diesem erhaltene *Chlorhydrat*, $C_9H_{12}N_2O_2 . HCl$, ist in Wasser leicht löslich und bildet Nadeln. Mit Natriumcarbonat versetzt, liefert es den zuerst öligen *p-Monoamidocarbanilidsäureäther*, $C_9H_{12}N_2O_2$, in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74⁰. — *Diphenylharnstoff* vereinigt sich mit Acetessigäther unter denselben Bedingungen wie Phenylharnstoff. Gleiche Gewichtstheile jener Körper mit etwas Aether auf 140 bis 150⁰ erhitzt, liefern neben Kohlensäure und unverändertem Diphenylharnstoff ein Oel, welches durch seine Löslichkeit in Aether von dem Harnstoff getrennt werden kann. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläfst verdunstet das Reactionsproduct als Oel von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_4 = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_{10}O_3$ $= COOC_2H_5CH_2 - C(CH_3, OH) - NC_6H_5 - CO(NHC_6H_5)$. Durch Alkalien und Säuren wird dieses Diphenylderivat zersetzt und liefert dieselben Spaltungsproducte wie das Monophenylderivat. — Additionsproducte, analog dem Diphenylderivat, entstehen wahrscheinlich stets aus Harnstoffen und Acetessigäther, sie unterliegen indessen leicht einer Wasserabspaltung. Zur Darstellung des *Uramidocrotonsäureäthers* (l. c.) ist es nothwendig, die Lösung des Harnstoffs und Acetessigäthers über Schwefelsäure vollkommen einzutrocknen, wahrscheinlich, weil das durch Wasser

---

[1]) JB. f. 1880, 527 (Bromphenylurethan).

zersetzliche primäre Additionsproduct erst dann ein Molekül Wasser abspaltet; eine analoge Erscheinung zeigt das entsprechende Thioharnstoffderivat.

O. Widman[1]) hat gefunden, dafs *Glycoluril*[2]) und *Acetylenharnstoff*[3]) identisch sind. Acetylenharnstoff, aus Glyoxal und Harnstoff dargestellt, wird beim Kochen mit Barythydrat wie Glycoluril in *Hydantoinsäure* und Harnstoff gespalten; Oxalsäure entsteht dabei nicht. Eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung ergab, dafs bei 17° 1 Theil Glycoluril in 1090 Theilen Wasser, 1 Theil Acetylenharnstoff in 1060 Theilen Wasser löslich ist. Wie Glycoluril, so giebt Acetylenharnstoff ein in strohgelben Flocken ausfallendes Silbersalz; beide Verbindungen krystallisiren sowohl in kleinen Prismen als auch in langen Nadeln. Die Bildung des Acetylenharnstoffs oder Glycolurils durch Reduction des Allantoins ist nach folgenden Formeln verständlich:



Allantoin. Glycoluril.

Widman bemerkt hier, dafs das Ausbleiben der Anhydridbildung bei dem Allantoin auffallend sei gegenüber dem spontanen Wasseraustritt bei der Reduction.

W. Wense[4]) hat das Verhalten des *Guanidins* gegen *Diketone* untersucht. — Durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung von *Phenanthrenchinon* (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von *Guanidin* (als Carbonat) (2 Mol.) erhält man eine Krystallmasse, welche, aus Wasser umkrystallisirt, in kleinen gelblichen Prismen erhalten wird. Die neue Verbindung *Phenanthrenchinondiguanyl*, …H…O_2, wird durch Kochen mit Wasser in die Ausgangsproducte zerlegt; sie reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Bei 200° färbt sie sich dunkelviolett. Das *Chlorhydrat* des *Phenanthrenchinondiguanyls*, welchem wahrscheinlich die Constitu-

---

1) Ber. 1886, 2477. — 2) Rheineck, JB. f. 1864, 644. — 3) Schiff, JB. f. 1877, 348. — 4) Ber. 1886, 761.

tion $[\overset{|}{C}_6H_4-\overset{|}{C}=N-C(NH,NH_2)]_2$ zukommt, krystallisirt in langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_6 . 2HCl$. *Benzilmonoguanyl*, $C_6H_5CO-C(C_6H_5)=N-C(NH, NH_2)$, entsteht aus gleichen Molekülen *Benzil* und Guanidin (als Carbonat) in alkoholischer Lösung beim Kochen; die sich ausscheidende Krystallmasse liefert aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind und nicht alkalisch reagiren. *Benzildiguanyl*, $C_{16}H_{16}N_6$, entsteht auf gleiche Weise aus 1 Mol. *Benzil* und 2 Mol. Guanidincarbonat; aus kochendem Wasser krystallisirt es in farblosen Körnern. Dasselbe reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure; das *Chlorhydrat* derselben wird in langen Nadeln erhalten; das *Platindoppelsalz*, $C_{16}H_{16}N_6 . 2HCl . PtCl_4$, bildet unlösliche kleine Würfel oder Blätter. — Zur Darstellung von *Phenanthren* empfiehlt Wense folgendes Verfahren: Eine Lösung von 3 Theilen Rohphenanthren in 5 Theilen Toluol wird auf 10° abgekühlt und die anthracenreichere Ausscheidung abfiltrirt; das gelöst Gebliebene wird nochmals auf gleiche Weise behandelt und danach destillirt. Krystallisation aus 70 procentigem Alkohol liefert sodann reines Phenanthren (Schmelzpunkt 96 bis 98°).

H. Giraud[1]) berichtete über die Eigenschaft des *α-Triphenylguanidins*[2]), aus dem geschmolzenen Zustande durch rasches Abkühlen in eine amorphe Modification überzugehen, welche, mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, unter Freiwerden von Wärme krystallinisch wird; dieser Uebergang in den krystallinischen Zustand findet bei gewöhnlicher Temperatur auch, indessen langsam statt, schneller in der Wärme und augenblicklich bei einer Temperatur von etwa 60°. Auch durch Stoß findet Umwandlung der amorphen Modification in die krystallinische statt, nicht aber durch Druck.

Nach A. Wunderlich[3]) entstehen *Carbamincyamide* durch Addition von Natriumcyanamid an Isocyanate und Senföle nach der allgemeinen Gleichung $CONR + CN_2HNa = CO(NNaR, CN_2H)$;

---

[1]) Bull. soc. chim. **46**, 505. — [2]) JB. f. 1869, 632 (Tricarbohexanilid). — [3]) Ber. 1886, 448.

die durch Einwirkung von Cyanamid auf cyansaures Kali entstehende *Amidodicyansäure*[1]) fafst Derselbe als einfachstes *Carbamincyamid*, $NH_2CO(N_2CH)$, auf. Zur Darstellung der Carbamincyanamide setzt man zu der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid allmälig die Isocyanate oder Senföle zu; die Additionsproducte scheiden sich während der Reaction aus und können vollständiger durch Aether ausgeschieden werden; sie ertragen das Eindampfen mit Alkohol oder Wasser und das Trocknen bei hoher Temperatur. Dem amidodicyansauren Natrium gleicht das *Aethylcarbaminnatriumcyamid*, es ist in Alkohol unlöslich und giebt mit Kupfersalzen ein grünes, krystallisirendes Kupfersalz. Die Additionsproducte der Senföle mit Natriumcyanamid krystallisiren schön, sie geben mit Kupfersulfat keine krystallinische, sondern weisse, flockige Fällungen. Die Carbamincyamide werden aus den Lösungen der Natriumverbindungen durch Säuren (nicht durch Kohlensäure) krystallinisch gefällt, und zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Cyanamid und den anderen Componenten. Es wurden analysirt: *Aethylcarbaminsilbercyamid*, $C_4H_6N_3OAg$; *Methylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_3H_4N_3SNa$; *Aethylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_4H_6N_3SNa$; *Allylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_5H_6N_3SNa$; *Phenylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_8H_6N_3SNa$. Die Natriumverbindungen setzen sich in alkoholischer Lösung mit Jodalkylen um, und zwar reagiren die Senfölderivate leicht, schwieriger die Isocyanate, und liefern indifferente, in Alkohol und heifsem Wasser lösliche, gut krystallisirende Körper. *Methylthiocarbaminäthylcyamid*, $NH(CH_3)-CS-(CN_2C_2H_5)$, aus Aethylcarbaminnatriumcyamid und Jodäthyl, schmilzt bei 106°; *Aethylthiocarbaminmethylcyamid*, $NH(C_2H_5)-CS-(CN_2CH_3)$, aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Jodmethyl schmilzt bei 162°; *Allylthiocarbaminmethylcyamid*, $NH(C_3H_5)-CS-(CN_2CH_3)$, schmilzt bei 110°; *Phenylthiocarbaminäthylcyamid*, $NH(C_6H_5)-CS-(CN_2C_2H_5)$, schmilzt bei 119°; *Carbaminäthylcyamid*, $NH_2-CO-(CN_2C_2H_5)$, schmilzt bei 121°. — *Amidodicyansäure* giebt, mit Schwefelammo-

---

[1]) JB. f. 1875, 712.

nium gekocht, *Monothiobiuret*, $C_2H_5N_3OS.H_2O$, welches in asbestartigen Nadeln krystallisirt; analog entstehen aus Thiocarbamincyamiden *Dithiobiurete*. Die Biurete sind in Alkalien und Ammoniak leicht, die der Fettreihe auch in heifsem Wasser und kaum in Aether löslich; *Phenyldithiobiuret*[1]) ist dagegen gar nicht in Wasser aber in heifsem Alkohol und in Aether löslich. — Ammoniakalische Silberlösung regenerirt aus den Thiobiureten das Carbamincyamid. — Versuche, welche entscheiden, ob die Carbamincyamide sich von der Verbindung $NH_2CO-NH(CN)$ oder $NH_2CO-N=C=NH$ ableiten, werden in Aussicht gestellt. — Die Verbindung von der Constitution $CO[-NH-C(NH)-NH-]$, welche man bisher der Amidodicyansäure zuschrieb, glaubt Wunderlich durch Erwärmen des *Guanolins*[2]) auf 110 bis 120° erhalten zu haben.

E. Duvillier[3]) erhielt durch Zusammenstehenlassen von *Cyanamid* und *Aethylglycocoll* in wässeriger Lösung ein neues Kreatinin, das *Aethylglycocyamidin*, $\overline{C(NH)-NH-CO-CH_2-N}(C_2H_5)$; dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, platten Nadeln, aus Alkohol in kleinen Prismen; bei 25° löst es sich in 11,5 Theilen Wasser oder 96 Theilen Alkohol. — Er macht darauf aufmerksam, dafs die Amidosäuren[3]) mit Cyanamid *Kreatine*, die substituirten Amidosäuren aber *Kreatinine*[4]) liefern und unter diesen nur Methylglycocoll und α-Methylamidopropionsäure eine Ausnahme machen.

A. Huhn[5]) hat einige aromatische *Carbodiimide*[6]) untersucht. — Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in wasserfreiem, heissem Benzol vertheilten *α- oder β-Dinaphtylschwefelharnstoff* entsteht das *α-* bezw. *β-Carbodinaphthylimid*, $C(NC_{10}H_7)_2$. *α-Carbodinaphtylimid* krystallisirt in grofsen, farblosen Prismen, welche bei 93 bis 94° schmelzen. *β-Carbodinaphtylimid* wird in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten. Beide Carbodiimide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroläther. Durch kochenden verdünnten Weingeist werden sie in α- bezw. *β-Dinaphtylharn-*

[1]) Identisch mit Glutz' Verbindung $C_8H_9S_2N_3$, JB. f. 1870, 412. — [2]) JB. f. 1874, 819; f. 1878, 350. — [3]) Compt. rend. **103**, 211. — [4]) JB. f. 1880, 420; f. 1882, 380; f. 1883, 485; f. 1885, 639. — [5]) Ber. 1886, 2404. — [6]) Will, JB. f. 1881, 339 f. (Carbodiphenylimid u. s. w.).

verwandelt. Schwefelwasserstoff wird von ihnen addirt, wenn lbe in eine kochende Benzol-, Xylol- oder Cumollösung dersel- eingeleitet wird, und zwar entsteht der α-Dinaphtylsulfoharn- schon beim Kochpunkt des Benzols, der isomere β-Dinaph- lfoharnstoff dagegen nur in kochendem Cumol. — Durch tzen der Diimide mit Schwefelkohlenstoff auf 200° erhält glatt α- und *β-Naphthylsenföl* [1]). — Aus *Phenyl-p-tolylthio- stoff* und *Phenyl-o-tolylthioharnstoff* [2]) entstehen auf gleiche se, durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd in Benzol, r Ausschlufs von Wasser, *Carbophenyl-p-tolylimid* und *ophenyl-o-tolylimid*, welche frisch destillirt mehr oder ger bewegliche Liquida sind; sie erstarren allmählich glasartig, ibar (?) in polymere Körper übergehend. Beim Erhitzen teht die flüssige Modification wieder. Der Siedepunkt der en Isomeren liegt bei 330°. Kochender verdünnter Alkohol rkt ihren Uebergang in *Phenyl-p-tolylharnstoff* und *Phenyl- ylharnstoff*. Schwefelwasserstoff wird von ihnen aufgenommen r Bildung der Sulfoharnstoffe. Schwefelkohlenstoff läfst aus n bei 180 bis 200° Senföle entstehen, nämlich *Phenylsenföl p-* resp. *o-Tolylsenföl*. Auch die beiden gemischten Carbo- ide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und oläther. — In concentrirter alkolischer Lösung setzt sich ophenyl-p-tolylimid mit Anilin um unter Bildung des *unsym- ischen Diphenyl-p-Tolylguanidins*, $C(NC_6H_5, NHC_6H_5, NHC_7H_7)$; es krystallisirt aus Alkohol in Körnern und schmilzt bei 126 127°, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. in heifsem Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}N_3$ l, wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das *Platin- pelsalz*, $(C_{20}H_{19}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, ein röthliches, scheinbar amor- Pulver, ist in Wasser schwer löslich. — *Unsymmetrisches o-tolylphenylguanidin*, $C(NC_7H_7, NHC_7H_7, NHC_6H_5)$, ent- t aus Carbophenyl-o-tolylimid und o-Toluidin in Benzol- ng; es bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. In hol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, aus concentrirten

[1]) JB. f. 1858, 350; f. 1881, 477. — [2]) JB. f. 1880, 538.

Lösungen krystallisirt es in Körnern. Das in Wasser leicht l liche *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3 . HCl$, bildet prismatische Krystal das *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, wird in orangegell Tafeln erhalten. — *Symmetrisches Diphenyl-p-tolylguani* $C(NC_7H_7)(NHC_6H_5)_2$, durch Einwirkung von Bleioxyd p-Toluidin auf *Sulfocarbanilid* gewonnen, schmilzt bei 120 121°; aus heifsem Alkohol krystallisirt es in Körnern, aus heifs verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche sich leicht Alkohol, Aether und Benzol lösen. Das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}$ $. HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche Tafeln; das *Platindop salz*, $(C_{20}H_{19}N_3H_2Cl)_2 . PtCl_4$, ist ein rothgelbes Pulver. — *Sym trisches Phenyldi-o-tolylguanidin*, $C(NC_6H_5)(NHC_7H_7)_2$, wu sowohl aus Carbodi-o-tolylimid mit Anilin, als auch aus Di tolylthioharnstoff mit Bleioxyd und Anilin dargestellt; es schm bei 102°. Aus Alkohol krystallisirt es in Körnern oder verfilzt Nadeln, welche in Benzol und warmem Alkohol oder Aet leicht löslich sind. Das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3 . HCl$, bildet lei lösliche Tafeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2 . Pt($ scheidet sich aus concentrirter Lösung in orangegell Tafeln aus.

G. Mc Gowan[1]) hat einige Derivate des *Schwefelharnst* untersucht. — Trägt man in eine kalte verdünnte alkoholis (80 bis 90 proc.) Lösung des Schwefelharnstoffs *Trichlormeth sulfonchlorid*[2]) ein, so scheiden sich Nadeln des *Dischwefelha stoffdichlorids*[3]), $(CS{=}N_2H_4)_2Cl_2$, ab; durch Aether wird dasse vollständig ausgeschieden und im Filtrat bleibt eine in Nad krystallisirende Verbindung. Das Dischwefelharnstoffchlorid w analog dem Diselenharnstoffchlorid durch Alkalien zerlegt; Salzsäure läfst es sich unverändert kochen, während es sich Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Salpetersäure oder Kalisalpeter setzt sich das Dichlorid wässeriger Lösung um und liefert das *Dischwefelharnstoffdinit* $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$, in Prismen, welche sich, über 60° erhitzt,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 188. — [2]) JB. f. 1869, 339; f. 1884, 1305. — [3]) J 1875, 719 (Chlorsulfoharnstoff).

setzen und in wässeriger warmer Lösung oder bei Zusatz von Alkalien Schwefel abscheiden. — Auch Chlorjod wirkt auf Schwefelharnstoff unter Bildung des Schwefelharnstoffdichlorids; mit Jodkalium in alkoholischer Lösung setzt es sich nach der Gleichung $(CSN_2H_4)_2Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2 + 2CSN_2H_4$ schnell um. Durch Zusammenreiben der beiden Verbindungen jedoch mit wenig Alkohol in kleinen Mengen erhält man das *Dischwefelharnstoffdijodid*, welches mit Benzol gewaschen und aus diesem krystallisirt in farblosen Prismen erhalten wird; es zersetzt sich beim Erwärmen und bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Aether unter Abscheidung von Jod. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen oder nach Zusatz von Alkali Schwefel ab; Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bewirkt Abscheidung von Jod.

Nach S. M. Losanitsch[1]) krystallisirt reines *Sulfocarbanilid*[2]) aus einer schwach gesättigten, warmen alkoholischen Lösung in grofsen, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 151°; dieselben sind nach Arzruni rhombisch: $a:b:c = 0,7150:1:1,25917$ und zeigen die Flächen (001), (110), (111). Spaltbarkeit nach (001), welche Flächen auch Perlmutterglanz zeigen. Beobachtete Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 71^0\,8'$; $(110):(111) = 10^0\,7'$; $(110):(001) = 90^0\,2'$; $(111):(001) = 79^0\,53'$; Ebene der optischen Axen (100); scheinbarer Axenwinkel für Lithiumlicht $96^0\,10,5'$; für Natriumlicht $95^0\,40'$; für Thalliumlicht $95^0\,7'$.

Nach C. Reimarus[3]) entsteht durch Einwirkung von *Methyljodid* auf *Dibenzylthioharnstoff*[4]) *Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl*, $CH_3SC(NHC_7H_7, NC_7H_7)$. Zur Darstellung desselben werden jene Körper zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt; das Reactionsproduct wird sodann in viel heifsem Wasser gelöst und durch Natriumcarbonat die neue basische Verbindung als Oel abgeschieden, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das *Sulfat* der Base, $C_{16}H_{18}N_2S \cdot H_2SO_4$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in angesäuertem Wasser

---

[1]) Ber. 1886, 1821. — [2]) JB. f. 1873, 735; f. 1883, 719 (Diphenylthioharnstoff). — [3]) Ber. 1886, 2348. — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 388 (Jodalkyle gegen Ditolylthioharnstoffe).

schwer löslich und schmilzt bei 145°. Das leicht lösliche *Chlorhydrat* krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 125°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{16}H_{18}N_2S . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in vierseitigen Prismen. Das *Jodhydrat*, $C_{16}H_{18}N_2S . HJ$, krystallisirt in prachtvollen Octaëdern, wenn der Harnstoff längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl stehen bleibt; dieselben sind schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol und schmelzen bei 99°. — Analog entsteht aus *Dibenzylthioharnstoff* und Aethyljodid das *Jodhydrat* des *Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyls*, $C_2H_5SC(NHC_7H_7, NC_7H_7) . HJ$, in breiten Prismen vom Schmelzpunkt 93°; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, fast gar nicht in Aether. Die freie Base wird durch Alkalien als Oel gefällt; das *Sulfat*, $C_{17}H_{20}N_2S . H_2SO_4$, derselben krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{20}N_2SHCl)_2 . PtCl_4$, bildet feine Nadeln. — Auf gleiche Weise wurden *Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl* und *-thioamyl* dargestellt, indessen noch nicht beschrieben.

F. Moine[1]) untersuchte das Verhalten der *Senföle* und des *Thiosinnamins* gegen zweibasische Säuren und deren Anhydride. — *Phtalsäure* und *Allylsenföl* liefern im molekularen Mengenverhältnifs, auf 145° erhitzt, neben Carbonylsulfid *Allylphtalimid*[2]) $C_6H_4 = [- CO - O - C(NC_3H_5) -]$. Dieses vereinigt sich mit Brom zu dem *Dibromid*, $C_6H_4 = [- CO - O - C(NC_3H_5Br_2) -]$, welches bei 108 bis 109° schmilzt. Das auf gleiche Weise aus Bernsteinsäure erhaltene *Allylsuccinimid*, $C_2H_4 - (CO - N(C_3H_5) - CO -)$, ist eine helle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 244 bis 245° (730 mm) siedet; $d_0 = 1{,}1543$; $d_4^{10} = 1{,}1432$; $d_4^{56} = 1{,}1112$; $d_4^{100} = 1{,}0677$; es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, destillirt beinahe unzersetzt und vereinigt sich mit Brom. Ebenso entsteht aus *Bernsteinsäure* und *Phenylsenföl* neben wenig Succinanilid das *Phenylsuccinimid*[3]). *Malonsäure* giebt unter gleichen Bedingungen

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 201. — [2]) JB. f. 1881, 407. — [3]) JB. f. 1871, 703 (Succinanilid).

Acetanilid und *Malondianilid*[1]; *Camphersäure*, mit *Allylsenföl* erhitzt, bildet *Allylcamphersäureïmid*, $C_8H_{14}(-CO-NC_3H_5-CO)$, welches bei 48 bis 49° schmilzt, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether ist. — Phtalsäureanhydrid reagirt bei 145° nicht mit Allylsenföl. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* mit *Allylthioharnstoff* auf 155° entsteht *Allylphtalimid* und Phtalimid; auf gleiche Weise erhält man aus *Camphersäureanhydrid* bei 170° das oben erwähnte *Allylcamphersäureïmid* und Camphersäureïmid.

H. Stolte[2]) hat durch Einwirkung von *Natriumselenid* auf *Isocyanphenylchlorid*[3]), $C_6H_5NCCl_2 + Na_2Se = 2NaCl + C_6H_5NCSe$, *Phenylselensenföl* erhalten. — Das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge, Eindampfen der Lösung, Trocknen und Pulvern erhaltene Natriumselenid wurde im Ueberschuss mit Isocyanphenylchlorid zusammengebracht und letzteres zur Mäſsigung der Reaction mit Aether verdünnt. Die ätherische Lösung hinterläſst verdunstet das *Phenylselensenföl*, C_6H_5NCSe, welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ein gelbrothes Oel bildet; dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen nur schwachen Geruch. Die ätherische Lösung des Phenylselensenföls giebt mit Ammoniak den *Monophenylselenharnstoff*[4]), mit Anilin den *Diphenylselenharnstoff*, $CSe(NHC_6H_5)_2$, welcher aus Alkohol krystallisirt und bei 186° unter Zersetzung schmilzt.

A. Verneuil[5]) hat Seine Untersuchungen[6]) über Stickstoffverbindungen des Selens nunmehr im Zusammenhange veröffentlicht. — Eine Verbindung des *Selenharnstoffs mit Chlorsilber*, $2CSeN_2H_4 . AgCl$, wird erhalten, indem man 1 g Selenharnstoff in 80 g Wasser bei 40° löst, mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt und zu der filtrirten Lösung $^1/_3$ Aequivalent Silbernitrat in 2procentiger, auf 40° erwärmter wässeriger Lösung hinzufügt; die Verbindung mit Chlorsilber krystallisirt in weiſsen Nadeln. — Selenharn-

---

[1]) JB. f. 1884, 1110. — [2]) Ber. 1886, 2350. — [3]) JB. f. 1874, 813. — [4]) Siehe Stolte, diesen JB.: Organometallverbindungen. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 9, 289. — [6]) JB. f. 1884, 508; f. 1885, 649.

stoff giebt in verdünnter, mit $1/_2$ Aequivalent *Quecksilberchlori* versetzter Lösung weifse Nadeln der *Verbindung* $4(CSN_2H_4).HgCl$ Gleiche Aequivalente von Selenharnstoff und Quecksilberchlori vereinigen sich in verdünnter wässeriger Lösung zu der in Nadel krystallisirenden *Verbindung* $2CSN_2H_4.HgCl_2$. Auch mit Kupfe sulfat liefert Selenharnstoff einen weifsen, mit Kupferchlorid eine gelatinösen Niederschlag. Mit Ferrisulfat giebt Selenharnsto sofort eine Fällung des *Oxytriselenharnstoffsulfats*. — Ein lang samer, durch Luft verdünnter Chlorstrom giebt in der wässerige Lösung des *Selencyankaliums* (1:10) eine Fällung eines rothe Körpers[1]), welcher bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in ein gelbe Verbindung übergeht. Diese letztere ist *Cyantrisele* oder *Selenselenocyanat*, $(CN)_2Se_3 = (CNSe)_2Se$; es krystallisi aus Chloroform in goldgelben Täfelchen, aus Wasser scheidet sich in Nadeln ab, seine Lösungen in Aether und Alkohol ze setzen sich unter Abscheidung von Selen. Beim Kochen m Wasser zerfällt es nach der Gleichung $2(CN)_2S_3 + 2H_2O =$ $4HCN + SeO_2 + 5Se$; bei Gegenwart von Calciumcarbon dagegen unter Bildung von *Selencyansäure*, $2(CN)_2S_3 + 3CaC$ $= 2(CNSe)_2Ca + CaSeO_3 + Se + 3CO_2$. — Im Vacuum a 108^0 erhitzt, zersetzt sich Cyantriselen und es entsteht *Cyanmon selen*[4]), $(CN)_2Se$, welches in Form eines krystallinischen Subli mats erhalten wird; es riecht sehr stark zum Niesen reizend, is sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslic dagegen in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durc kochendes Wasser wird das Cyanmonoselen in Cyanwasserstof Selenigsäure und Selen zerlegt, in der Kälte dagegen entsteh Cyantriselen, neben Selencyanammonium, Selenigsäure und Cyan wasserstoff. Die beim Einleiten von Chlor in die Lösung vo Selencyankalium sich anfänglich ausscheidende rothe Verbindun ist ein *Doppelsalz* von Selenselenocyanat und Selencyankaliu $(CNSe)_2Se.CNSeK.H_2O$; man erhält dieses auch, wenn Sele selenocyanat mit der berechneten Menge Selencyankalium i

---

[1]) JB. f. 1860, 238; Ann. chim. phys. [6] 9, 326; Compt. rend. 1 144; Bull. soc. chim. [2] 46, 193. — [4]) JB. f. 1861, 341.

lischer Lösung (90proc.) versetzt wird. Die alkoholische g des reinen Doppelsalzes zersetzt sich sehr bald unter heidung von Selen und hinterläfst nach dem Verdampfen *rbindung* $C_3N_3Se_3K = (CNSe)Se(CN).CNSeK$. Die analoge *niumverbindung*, $(CNSe)Se(CN).CNSeNH_4$, entsteht durch es Kochen des Selenselenocyanats mit wasserhaltigem Aether uch durch Einwirkung von Chlor auf Selencyanammonium. ntsprechende Natriumverbindung konnte nicht erhalten n. — Neben dem Selenselenocyanat entsteht bei Einwirkung sehr verdünnten Chlorstroms auf Selencyankalium etwas onoselen. — Brom wirkt wie Chlor auf Selencyankalium, nd Jod nur bis zur Bildung des *Doppelsalzes* $C_3N_3Se_4K.H_2O$ kt. — Eine concentrirte Lösung von *Selenharnstoff* liefert, berschüssiger *Salzsäure* versetzt und im Vacuum verdunstet, se Blätter, in welcher wahrscheinlich das *Chlorhydrat*, $(NH_2)_2.HCl$, vorliegt. Ebenso wurde ein *Nitrat* des Selentoffs als weifser, krystallinischer Niederschlag erhalten; beide oxydiren sich an der Luft.

)ie sich an Obiges anschliefsenden Mittheilungen Verneuil's *Selenstickstoff* haben schon nach einer früheren Veröffentng Berücksichtigung [1]) gefunden.

Harnsäure und Abkömmlinge.

. Ciamician und P. Magnaghi [2]) haben Ihre Beobngen, betreffend die Ueberführung des *Alloxans* in *Tetrayrimidin* [3]) auch an anderer Stelle mitgetheilt.

Iach R. Behrend [4]) entsteht durch Kochen des *Dibromoxy-luracils* [5]) mit Alkohol in glatter Reaction, entsprechend der ung $C_5H_6Br_2N_2O_3 = C_5H_5BrN_2O_2 + HOBr$, *Bromethyl-*

JB. f. 1882, 243. — [2]) Gazz. chim. ital. **16**. 173. — [3]) JB. f. 1885, . [4]) Ann. Chem. **236**, 57. — [5]) JB. f. 1885, 655.

uracil[1]). Der Alkohol wird durch die abgespaltene Unterbr
säure zu Aldehyd oxydirt und es bildet sich zugleich ein
Essigäther. Das Dibromoxymethyluracil giebt mit Alkalien b
delt beide Bromatome ab; die entstehenden Körper konnten
nicht untersucht werden, doch wurde festgestellt, dafs sich
Harnstoff noch Ammoniak bildet. Auch beim Kochen mit W
wird Dibromoxymethyluracil zersetzt unter Bildung eines flüc
schweren Oeles vom Geruch des Aethylenbromids. — *D*
oxymethyluracil, $C_5H_6Cl_2N_2O_3$, entsteht durch Einwirkun
Chlor auf in der vier- bis fünffachen Menge Wasser suspen
Methyluracil, bis die Lösung gerade dauernd grünlich g
wird. Das Dichloroxymethyluracil ist weniger zersetzlich a
analoge Bromverbindung; es krystallisirt aus Wasser in
förmigen, von Grünhut untersuchten Krystallen; dieselben
asymmetrisch; $a : b : c = 0,9468 : 1 : 2$; $\alpha = 105^0 6'$; $\beta = 4$
$\gamma = 55^0 21'$; $A = 79^0 12'$; $B = 49^0 44'$; $C = 56^0 49'$; beoba
Flächen: (100), (010), (001), $(1\bar{2}0)$; beobachtete Winkel: (
(010) $= 49^0 44'$: (100) : (001) $= 59^0 49'$; (100) : $(1\bar{2}0) = 88^0$
(010) : $(\bar{1}\bar{2}0) = 34^0 4'$; (001) : (010) $= 79^0 12'$; (001) : $(1\bar{2}0) = 7$
Spaltbarkeit nach (001). Durch Kochen mit Wasser erleid
Verbindung langsam Zersetzung unter Bildung eines nach Cl
form riechenden Oeles. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bi
findet vollständige Zersetzung statt, wobei neben Ammoniak
nicht untersuchte Producte entstehen. Durch kochenden Al
wird es nicht zersetzt, bei höherer Temperatur, 140 bis
ein bis jetzt nicht untersuchter Körper gebildet. In Al
und Aether ist Dichloroxymethyluracil ziemlich löslich. Erw
man dasselbe mit überschüssigem Zinnchlorür und Chlorw
stoffsäure auf dem Wasserbade, so entsteht *Chlormethyl*
$C_5H_5ClN_2O_2$; dieses kann durch Krystallisation aus Wasser
Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt w
Es ist in Wasser und Alkohol schwer, in Aether fast nich
lich und bildet stark lichtbrechende Nädelchen. — Durch
centrirte Salpetersäure wird *Dibromoxymethyluracil* zu *D*

[1]) JB. f. 1885, 655.

barbitursäure[1]) oxydirt. Man trägt jenes in kalt gehaltene, rothe, rauchende Salpetersäure zu kleinen Mengen ein, so lange es gelöst wird, beim Stehen scheidet sich die Dibrombarbitursäure aus; die Mutterlauge giebt mit Wasser verdünnt ein nach Chlorpikrin riechendes Oel und hinterläſst beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure gereinigte Dibrombarbitursäure bildet nach Grünhut rhombische Krystalle, an denen nur die drei Pinakoïde auftreten. Durch Bromwasser wird sie in *Tribromacetylharnstoff*[2]) übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 158° (nach Baeyer bei 148°) liegt. — Aus 100 g Methyluracil kann man 240 g Dibromoxymethyluracil und aus diesem 120 g Dibrombarbitursäure gewinnen. — *Dichlorbarbitursäure*, $C_4H_2Cl_2N_2O_3$, entsteht, wenn man 5 bis 7 g Dichloroxymethyluracil in kleinen Mengen in 8 bis 10 ccm heisse, rothe, rauchende Salpetersäure einträgt; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden in kaltem Wasser in Lösung gebracht und diese über Schwefelsäure verdunstet. Die genannte Säure krystallisirt neben Nädelchen einer anderen Substanz in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Diese sind nach Grünhut rhombisch; $a : b : c = 0,7766 : 1 : 0,8929$ und isomorph mit denen der Dibrombarbitursäure. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (430), (110), (560), (120), (014), (035), (212), (7.16.8); beobachtete Winkel: (100):(110) = 37° 50′; (100):(120) = 56° 59′; (010) : (560) = 46° 18′; (010) : (430) = 59° 15′; (001): (014) = 12° 35′; (010) : (035) = 61° 52′; (100) : (212) = 43° 23′; (001) : (212) = 50° 53′; (120) : (7 . 16 . 8) = 27°. Spaltbarkeit nach (010). Dichlorbarbitursäure ist in Wasser leicht, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Die Mutterlaugen der Dichlorbarbitursäure geben mit Zinnchlorür einen Niederschlag, bestehend aus feinen Nädelchen oder tafelförmigen Krystallen; die letzteren sind wasserhaltige *Barbitursäure*, $C_4H_4N_2O_3 . 2H_2O$, während die Nädelchen ein intermediäres Reductionsproduct zwischen Dichlorbarbitursäure und Barbitursäure zu sein scheinen. Die früher für Dibromoxymethyluracil gegebene Formel [−NH−CO

[1]) JB. f. 1863, 634. — [2]) JB. f. 1864, 635.

$-NH-CO-CBr_2-C(OH)(CH_3)-]$ wird durch die neuen Beobachtungen bestätigt.

R. List[1]) hat das Condensationsproduct aus *Thioharnstoff und Acetessigäther*[2]) untersucht; zur Darstellung desselben werden 13 g Acetessigäther (1 Mol.), 8 g Thioharnstoff (1 Mol.) und 10 ccm absoluter Alkohol mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt einige Tage stehen gelassen, sodann stellt man die Reactionsmasse im Vacuum über Schwefelsäure zur Entfernung von Alkohol und Wasser. Das krystallinische Product zerfällt mit Wasser behandelt in seine Componenten, mit alkoholischem Kali gekocht, erstarrt die Lösung, indem sich das Kaliumsalz des Thiomethyluracils ausscheidet. Die Condensation vollzieht sich leicht nur mit einem noch viel Rhodanammonium enthaltenden Thioharnstoff und wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird. — Aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirt das *Thiomethyluracil*, $(CH_3-\overline{C=CH-CO-NH-CS-NH}-)$, in Aggregaten von unregelmäfsigen, sechsseitigen Blättchen; es ist in Alkohol und Aether nahezu unlöslich, in Wasser, auch kochendem, schwer löslich; 1000 g Wasser von 21° lösen 0,549 g; es zersetzt sich, über 280° erhitzt, unter Braunfärbung. Dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen von Acetessigäther und Thioharnstoff. Versetzt man die wässerige Lösung des Uracils mit Silbernitrat, so fällt das voluminöse, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak unlösliche *Silbersalz*, $C_5H_4Ag_2N_2SO$, nieder; ebenso erhält man mit Kupfersulfat das amorphe, hellgelbe *Kupfersalz*, $C_5H_4CuN_2SO$; mit Quecksilberchlorid das *Quecksilbersalz*, $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$, in mikroskopisch feinen Nädelchen; mit Bleiacetat entsteht keine einheitliche Fällung. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_5KN_2SO \cdot {}^1/_2H_2O$, durch Kochen des Thiomethyluracils mit alkoholischem Kali erhalten, bildet Aggregate kleiner Nädelchen, dasselbe wird durch Kohlensäure zersetzt. Das *Natriumsalz*, $C_5H_5NaN_2SO \cdot 2H_2O$, mit Natriumalkoholat dargestellt, besteht aus grofsen, hellen Krystallen, die an der Luft verwittern. Die Lösungen der Alkalisalze geben folgende Fällungen: mit Kupfersulfat schmutziggrün,

[1]) Ann. Chem. 236, 1. — [2]) Nencki und Sieber, JB. f. 1882, 383.

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat weifs, mit Mangan, Nickel und Kobalt beim Kochen flockig. Salze mit zwei Atomen Kalium oder Natrium konnten nicht erhalten werden. — Kocht man Thiomethyluracil (1 Mol.) mit Natriumalkoholat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.), so entsteht der *Methyläther*; $C_6H_8N_2SO$, welcher aus Alkohol in prismatischen Blättchen, aus kochendem Wasser in verfilzten Nadeln, mit Krystallwasser, das an der Luft entweicht, krystallisirt. Er erweicht bei 210°, schmilzt bei 219 bis 220° und sublimirt unzersetzt; er löst sich in Alkalien und Säuren. Die ammoniakalische Lösung des *Methyläthers* giebt mit Silbernitrat ein *Silbersalz*, $C_6H_7AgN_2SO$. Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther des Thiomethyluracils*, $C_7H_{10}N_2OS$, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145°. — *Thiomethyluracilessigäther*, $C_9H_{12}N_2SO_3$, aus dem Natronsalz des Thiomethyluracils und Chloressigäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°. Mit alkoholischem Natron verseift, giebt er *Thiomethyluracilessigsäure*, $C_7H_8N_2SO_3$, welche in kochendem Wasser und kochendem Alkohol löslich ist und in diamantglänzenden Nadeln aus ersterem krystallisirt; sie bräunt sich bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 204°. — *Thiomethyluracil* löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, aus welcher Lösung nach mehrtägigem Stehen eine unbeständige Verbindung krystallisirt, wahrscheinlich ein Additionsproduct, das, aus der Mutterlauge herausgenommen, in Thiomethyluracil und Bromwasserstoff zerfällt. Trockenes Brom und Chlor reagirt energisch mit Thiomethyluracil unter Bildung verschiedener Producte. Bei Gegenwart von Wasser reagirt Brom im Sinne der Gleichung $C_5H_6N_2SO + 12Br + 6H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + H_2SO_4 + 10BrH$, es entsteht *Dibromoxymethyluracil* [1]; analog bildet sich mit Chlor das *Dichloroxymethyluracil*, $C_5H_6Cl_2N_2O_3$, welches sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heifsem Wasser oder Alkohol löst. Jod wirkt weder in alkalischer noch in neutraler, wässeriger Lösung auf Thiomethyluracil ein. — Durch Kochen mit Bleiacetat

[1] JB. f. 1885, 655.

oder Bleioxyd wird Thiomethyluracil in *Methyluracil*[1]) verwandelt; der Versuch, das Schwefelatom des Thiomethyluracils durch Imid zu ersetzen, indem man jenes mit Bleioxydhydrat und Ammoniak behandelte, gelang nicht. — Thiomethyluracil mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, lieferte Methyluracil, ebenso wirkte Essigsäureanhydrid bei 180 bis 190°. — Thiomethyluracil mit concentrirtem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, führte ebenfalls zu Methyluracil; auch der Methyläther des Thiomethyluracils giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt Methyluracil neben Methylmercaptan, in den Aethern sind also die Alkyle an Schwefel gebunden.

A. Köhler[2]) berichtete über Nitroderivate des *Methyluracils*[3]). — *Nitrouracilcarbonsäure*, $C_5H_3N_3O_6 . 2H_2O$, wird wie folgt gewonnen. 2 g Methyluracil werden mit 5 ccm gleicher Theile rother rauchender Salpetersäure, und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 übergossen; die dunkelbraune Flüssigkeit läfst man 24 Stunden stehen und erwärmt dann vorsichtig bis zum Aufhören der Gasentwickelung und bis die Flüssigkeit hellgelb geworden. Die sich beim Stehen ausscheidenden Krystalle werden in kaltem Wasser gelöst, wobei geringe Mengen der Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ (s. u.) ungelöst bleiben, und wird die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Die anschiefsenden Krystalle der neuen Säure sind nach Grünhut rhombisch; $a:b:c = 0,323:1:1,081$; beobachtete Flächen: (010), (110), (011); gemessene Winkel: (010) : (110) = 72° 6,5′ und (010) : (011) = 42° 46′; Spaltbarkeit nach (011). Sie verlieren an der Luft Krystallwasser und zersetzen sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen, indem sie Kohlensäure abspalten und *Nitrouracil*[4]) liefern. — Das *saure Kalisalz* der *Nitrouracilcarbonsäure*, $C_5H_4N_3O_3K$, giebt in heisser concentrirter Lösung mit Silbernitrat das schwere, gelbe *Silbersalz* $C_5H_3N_3O_7Ag_2$, mit Bleinitrat das *Bleisalz* $C_5H_3N_3O_7Pb . \frac{1}{2}H_2O$, in weifsen Nädelchen. In wässeriger Lösung spaltet die Nitrouracilcarbonsäure beim Kochen Kohlensäure ab unter Bildung von Nitrouracil. Nitrouracilcarbonsäure oder das Kaliumsalz derselben liefern in Alko-

[1]) JB. f. 1885, 654. — [2]) Ann. Chem. 236, 32. — [3]) JB. f. 1885, 654. — [4]) Daselbst 656.

und beim Einleiten von Chlorwasserstoff *Nitrouracilcarbonsäureäther*, $C_7H_7N_3O_6$, welcher in Alkohol und Wasser schwer löslich ist, in monoklinen Prismen krystallisirt und bei 250° unter Zersetzung schmilzt; er wird durch Alkalien und Ammoniak schon in der Kälte verseift; das *Ammoniaksalz* der Nitrouracilcarbonsäure scheidet sich in feinen Nädelchen ab. — Durch Reduction der Nitrouracilcarbonsäure mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure von 25 Proc. entsteht unter heftiger Reaction, welche durch Abkühlen zu mäfsigen ist, die *Amidouracilcarbonsäure*, $C_5H_5N_3O_4$; die Ausbeute ist schlecht, man erhält die Säure leichter durch Verseifung ihres Aethers, indem man denselben in Kalilauge löst und die Lösung nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Durch Salzsäure wird sodann die neue Säure gefällt, welche aus heifsem Wasser in gelblichen Nädelchen krystallisirt. Mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft, giebt sie die Murexidreaction. Auf 150 bis 160° erhitzt, wird die Amidouracilcarbonsäure braun, spaltet Kohlensäure ab und liefert *Amidouracil*[1]). Das *Kaliumsalz der Amidouracilcarbonsäure*, $C_5H_6N_3O_5K . H_2O$, entsteht in gelben Nadeln beim Eintragen der Säure mit der berechneten Menge Kalilauge; es verliert bei 150° ein Molekül Wasser. Demselben wird die Constitution $NH_2CONH - C(COOH) = C(NH_2) - COOK . H_2O$ zugeschrieben; in dem durch Umsetzung desselben mit Metallsalzen erhaltenen anderen Salze soll die Lactambildung wieder hergestellt sein und das andere Carboxyl die sauren Eigenschaften bedingen (? *R.*). Das *Baryumsalz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba . 1^1/_2 H_2O$, fällt amorph aus, ist in Wasser schwer löslich und verliert bei 140° das Krystallwasser. Das *Silbersalz*, $C_5H_4N_3O_4Ag$, ein krystallinischer Niederschlag, ist in Wasser unlöslich. Das *Bleisalz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$, bildet in Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nädelchen. Das Quecksilbersalz ist gelb-amorph, das Kupfersalz grün und amorph. — Reducirt man den Nitrouracilcarbonsäureäther mit Zinn und Salzsäure, so entsteht ein Gemisch von *Amidouracil-*, $C_7H_9N_3O_4$, *Oxyuracilcarbonsäureäther*, $C_7H_8N_2O$, und zwar der letztere in

---

[1]) JB. f. 1885, 657.

grösserer Menge, wenn die Reduction in der Wärme ausgeführt wird; eine Trennung derselben gelingt nicht; das ohne Erwärmen dargestellte Reactionsproduct liefert verseift reine *Amidouracilcarbonsäure*. Das Gemisch der Säureäther ist in heissem Wasser schwer löslich und bildet feine, bei 260° schmelzende Nadeln. — Uebergiefst man 4 g *Methyluracil* mit 10 ccm rauchender Salpeter- und Schwefelsäure und fügt 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, so tritt heftige Reaction ein; die dickflüssige Reactionsmasse scheidet auf Zusatz von Wasser *Nitrouracil*[1]) ab. — Die *Verbindung* $C_5H_2N_4O_5$ (siehe oben) entsteht bis zu 50 Proc. nach folgendem Verfahren: 2 g Methyluracil, 5 g eines Gemisches von gleichen Theilen rother, rauchender Salpetersäure und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 erwärmt man und erhält die nach Ablauf der Reaction hellgelb gewordene Lösung noch einige Zeit im Sieden. Die beim Erkalten krystallisirte Masse wird mit Wasser und Alkohol behandelt zur Entfernung der Nitrouracilcarbonsäure; der schwer lösliche Rückstand, aus obiger Verbindung bestehend, wird aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe wird bei höherer Temperatur durch Säuren zersetzt. Das *Ammonsalz* derselben, $C_5HN_4O_5(NH_4) . ^1/_2 H_2O$, bildet gelbe Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt und verpufft beim Erhitzen. Das *Kaliumsalz* $C_5HN_4O_5K . 1^1/_2 H_2O$, in der Kälte dargestellt und vorsichtig aus Wasser krystallisirt, besteht aus rothen, prismatischen Nadeln welche auch aus dem Ammonsalz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat erhalten werden. — Ebenso kann das *Baryumsalz* $(C_5HN_4O_5)_2Ba . 4 H_2O$, dargestellt werden, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Das Quecksilbersalz ist weifs amorph; das Kupfersalz dunkelgrün krystallinisch. — Mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure in der Kälte reducirt, geht die schwer lösliche Verbindung $C_5H_2N_4O_5$, durch Umwandlung der vorhandenen Nitrogruppe in eine *Amidoverbindung* $C_5H_4N_4O_3 . H_2O$, über; diese fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelben Nädelchen aus, welche bei 12(

[1]) JB. f. 1885, 656.

das Krystallwasser verlieren. Sie giebt mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft die Murexidreaction.

Nach E. von Brücke[1]) läfst sich die *Guaninreaction*[2]) mit Salpetersäure in folgender Weise ausführen: Guanin wird mit Salpetersäure, der die Hälfte Wasser zuzusetzen ist, auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft; zu dem gelben Rückstande wird tropfenweise Kali zugesetzt, bis die entstehende gelbrothe Färbung nicht mehr intensiver wird. Eine kleine Menge der Lösung giebt, vorsichtig über freiem Feuer verdampft, eine rothe, dann purpurfarbene, schliefslich indigblaue Färbung. Dieselbe tritt gerade so auf mit *Xanthin*; in beiden Fällen ist sie nicht beständig, sondern verändert sich an der Luft, indem Wasseraufnahme und Rückbildung eines wasserhaltigen gelbrothen Körpers stattfindet. Der Farbenwechsel findet auch statt, wenn statt des Kali's Barytwasser angewandt wird, und es läfst sich dann die blaue Färbung unter Ausschlufs von Feuchtigkeit conserviren, während es an feuchter Luft schliefslich einem Chamoisgelb Platz macht.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

F. Krafft[3]) veröffentlichte eine dritte Abhandlung über höhere *Normalparaffine*[4]). Er bereitete fünf derselben, indem Er Natrium auf die, durch Einleiten von Jodwasserstoff in die entsprechenden normal-primären Alkohole dargestellten Alkyljodide mit halb so vielen Kohlenstoffatomen einwirken liefs. — *Diheptyl* oder *Tetradecan*, $C_{14}H_{30}$[5]), gewann Er derart aus Heptyljodid[6]); *Dioctyl* oder *Hexadecan* (*Cetan*), $C_{16}H_{34}$[5]), aus *Octyljodid*, woraus vor längerer Zeit schon Zincke[7]) diesen später von Eichler[8]),

[1]) Monatsheft. Chem. 7, 617. — [2]) JB. f. 1857, 411. — [3]) Ber. 1886, 2218. — [4]) Die erste und zweite Abhandlung s. JB. f. 1882, 43; in Ansehung der im JB. für 1883, 865 besprochenen Arbeit desselben Autors könnte die gerade Abhandlung füglich auch als vierte über synthetische ...ne bezeichnet werden. (*C. L.*) — [5]) JB. f. 1882, 44; f. 1883, 866. — [6]) Vgl. auch Sorabji, JB. f. 1885, 663. — [7]) JB. f. 1869, 373. — [8]) JB. f. 1879, 495.

Lachowicz[1]) und kürzlich auch Sorabji[2]) beschriebenen Kohlenwasserstoff erhalten hatte. *Dinonyl* oder *Octadecan*, $C_{18}H_{38}$[3]), stellte Er aus *Nonyljodid*, $C_9H_{19}J$, dieses aus *Nonylalkohol*, $C_9H_{20}O$, dar; die Synthese dieses letzteren geschah nach dem früher[4]) beschriebenen allgemeinen Verfahren durch Ueberführung der *Nonoxylsäure* [5]) in *Nonoxylaldehyd* und *Nonylacetat* und Verseifung dieses Esters. *Didecyl* oder *Eicosan*, $C_{20}H_{42}$[6]), wurde mittelst *Decyljodid*, $C_{10}H_{21}J$, aus Decylalkohol[4]) gewonnen; es scheint mit dem von Lippmann und Hawliczek[7]) verarbeiteten Kohlenwasserstoff aus Braunkohlenparaffin identisch zu sein. Zur Synthese des *Dicetyls* oder *Dotriacontans*, $C_{32}H_{66}$, endlich diente, ebenso wie in den von Sorabji[2]) und Alechin[8]) mitgetheilten Arbeiten, das *Hexadecyljodid*[9]). — Die von Krafft in dieser Abhandlung über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen gemachten Angaben sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermometer im Dampf)	Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°)	
Kohlenwasserstoffe:		bei 15 mm Druck	eben geschmolzen	
$C_{14}H_{30}$	5,4°	129,5°	0,7738	
$C_{16}H_{34}$	18,2°	157,5°	0,7751	
$C_{18}H_{38}$	28,0°	181,5°	0,7766	
$C_{20}H_{42}$	36,7°	205°	0,7776	
$C_{32}H_{66}$	70,0°	310°	0,7810	
Jodide:		bei 15 mm Druck	bei 0°	bei 16°
$C_8H_{17}J$	—	99°	1,355	1,337
$C_9H_{19}J$	(Oel)	117°	1,3052	1,2871
$C_{10}H_{21}J$	(in der Kälte kryst. Oel)	132°	1,2768	1,2599
$C_{16}H_{33}J$	23°	211°	—	—

[1]) JB. f. 1883, 523. — [2]) JB. f. 1885, 662, wo irrthümlich Sorobaji steht. — [3]) JB. f. 1882, 44; f. 1883, 867; vgl. Sorabji, a. a. O. — [4]) JB. f. 1883, 865. — [5]) JB. f. 1877, 955; f. 1878, 736; auch f. 1882, 760. Krafft schreibt *Nonylsäure*. — [6]) JB. f. 1882, 44. — [7]) Vgl. JB. f. 1879, 365. — [8]) Chemiker-Zeitung 9 (1885), 62. Die Versuche rührten von Lebedew her. — [9]) Wie V. Meyer in einer Anmerkung zu der Arbeit von E. A. v. Schweinitz über Octylbenzol (dieser JB.: Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe) mittheilt, hat auch Breithaupt das *Dicetyl* auf diesem Wege dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 71°, der Siedepunkt zwischen denjenigen des Schwefels (448°) und des Phosphorpentasulfids (518°).

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermometer im Dampf)		Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4⁰)		
Alkohole:		bei 15 mm	bei 760 mm	bei 0⁰	bei 10⁰	bei 20⁰
$C_9H_{20}O$	— 5⁰	107,5⁰	213,5⁰	0,8415	0,8346	0,8279
$C_{10}H_{22}O$	—	—	231⁰	—	—	—

L. M. Norton und C. W. Andrews [1]) studirten die Einwirkung hoher Temperatur auf einige *Paraffine*. Zwar sind die aus solchen durch Glühhitze gebildeten Producte bereits vielfach untersucht worden; allein es handelte sich bei den bezüglichen Arbeiten fast durchgängig um ein complicirtes Gemenge als Ausgangsmaterial: so bei denen von Thorpe und Young [2]), Prunier [3]), Wagner [4]), Liebermann und Burg [5]), Letny [6]), Armstrong [7]) und Williams [8]). Berthelot [9]) hingegen zog speciell das Methan, Aethan und Pentan in den Kreis Seiner umfassenden Untersuchungen. Die Autoren der vorliegenden Abhandlung experimentirten mit drei flüssigen, aus Gasolin sorgfältig isolirten Paraffinen: *Hexan*, vom Siedepunkt 68⁰ und dem specifischen Gewicht 0,6745 (bei 18⁰, auf Wasser von 4⁰ bezogen), *Isohexan* (Propylisopropyl), vom Siedepunkt 64⁰, und *Pentan* vom Siedepunkt 35 bis 37,5⁰ und dem specifischen Gewicht 0,6323 (bei 17⁰, auf Wasser von derselben Temperatur [10]) bezogen). Die unter Mitwirkung von H. P. Talbot und H. W. Tyler ausgeführten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Dämpfe unter dem Drucke eines Kohlensäurestromes langsam durch ein erhitztes Glas- oder auch wohl Porcellanrohr strichen und die gebildeten Producte alsdann eine Kühlvorrichtung, ammoniakalisches Kupferchlorür und eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu passiren hatten. Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe wurde bei starker Rothglühhitze, die des Hexans in einem besonderen Versuche auch bei einer niedrigeren Temperatur,

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 1. — [2]) JB. f. 1871, 426. — [3]) JB. f. 1873, 347; f. 1879, 317. — [4]) JB. f. 1875, 1146. — [5]) JB. f. 1878, 1171; vgl. auch Salzmann und Wichelhaus, ebendaselbst. — [6]) Daselbst 1172. — [7]) JB. f. 1884, 1816. — [8]) Daselbst 1817; auch 514. — [9]) JB. f. 1866, 518. — [10]) = 0,6316, bezogen auf Wasser von 4⁰. (*C. L.*)

gegen 700°, vorgenommen, nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Reaction bei etwa 600° beginne. Die Art und Menge der Producte erhellt aus der folgenden Zusammenstellung:

	Normalhexan		*Isohexan*	*Pentan*
	bei 700°:	bei heller Rothgluth:		
Hexylen:	sehr wenig	sehr wenig	sehr wenig	
Amylen:	sehr wenig	sehr wenig	Spuren	Spuren?
Butylen:	wenig	nichts	mäſsig viel	
Propylen:	viel	viel	viel	viel
Aethylen:	nichts	viel	viel	viel
Butin:	wenig	wenig	wenig	wenig
Benzol:	nichts	wenig	nichts	nichts
Nicht absorbirbare Gase:	mäſsig viel	viel	viel	viel

Durch Kupferchlorür fällbare Kohlenwasserstoffe der *Acetylen*reihe waren höchstens in Spuren, aus Hexan bei 700° garnicht entstanden. Bei Rothgluth bildete sich aus letzterem eine geringe Menge bei 100 bis 160° siedender, höherer Grenzkohlenwasserstoffe. Ein Theil der Dämpfe entging stets der Zersetzung. Andererseits trat in der Glühhitze immer etwas Theerbildung, bei Isohexan und Pentan auch Abscheidung von Kohle ein. — Das einmal gefundene Benzol wurde durch Ueberführung in Anilin identificirt; die Nitrirung erfolgte schon bei 0°, wonach auf Grund der Beobachtungen von Wreden [1]) eine etwaige Bildung des Nitrobenzols aus Hexahydrobenzol ausgeschlossen erscheint. — Das von der Zersetzung des Normalhexans und Pentans herrührende *Butintetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, bildete farblose, in Alkohol lösliche, sublimirbare Nadeln, welche je nach dem Reinheitszustande bei 112 bis 116° schmolzen; es ist wahrscheinlich identisch mit den von Caventou [2]), Henninger [3]), Prunier [4]), Armstrong [5]) und Helbing [6]) beschriebenen Körpern. Ver-

---

[1]) Und Znatowicz, vgl. die im JB. f. 1877, 371 und 372 besprochene Arbeit. — [2]) JB. f. 1863, 505; f. 1873, 333. — [3]) JB. f. 1873, 334; vgl. ferner Ciamician und Magnaghi, diesen JB. S. 576. — [4]) JB. f. 1873, 333, 347. — [5]) JB. f. 1884, 1817. — [6]) JB. f. 1874, 368. Hier ist allerdings der Schmelzpunkt 99° angegeben. Vgl. dagegen Roscoe, diesen JB. S. 578.

schieden davon erwies sich das *isomere Butintetrabromid* aus Isohexan, welches aus Alkohol in perlglänzenden Schuppen mit dem Schmelzpunkt 107,5° krystallisirte.

L. M. Norton und A. A. Noyes[1]) nahmen darauf die die Zersetzung des *Aethylens* unter der Einwirkung der Rothglühhitze betreffenden Versuche von Marchand[2]), Magnus[3]) und Berthelot[4]) wieder auf, um zu constatiren, ob sich bei dieser Reaction das *Crotonylen*, C_4H_6 — der in der soeben wiedergegebenen Abhandlung als Butin bezeichnete Kohlenwasserstoff — bilde. Die Versuchsanordnung war der dort beschriebenen ganz ähnlich. Das Aethylen wurde nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Bunte[5]) bereitet. Im Zersetzungsrohr schied sich zunächst Kohle ab. In der Kühlvorrichtung sammelten sich langsam geringe Mengen von *Benzol*, *Naphtalin* und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, darunter wahrscheinlich auch *Anthracen*, an. Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeigte nur schwache Spuren eines Niederschlages: ein Umstand, welcher nicht für die von Berthelot[6]) und Jacobsen[7]) vertretene Anschauung spricht, dass bei der trockenen Destillation die aromatischen Kohlenwasserstoffe primär gebildeten Acetylenen ihren Ursprung verdankten. Unter den Bromiden wurde neben demjenigen des Aethylens, sowie *Butylen-*, *Propylen-* und *Methylenbromid* — letzteres offenbar aus Methan entstanden — das *Crotonylentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, in der That gefunden. Dasselbe schmolz bei 115,5° und stimmte auch sonst ganz mit dem ersten der im vorigen Referate beschriebenen Bromderivate, sowie einem aus Leuchtgas gewonnenen Präparate überein. Seine Constitution ist $CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$, diejenige des zu Grunde liegenden Crotonylens oder *Divinyls* $CH_2=CH-CH=CH_2$ [8]). Die nicht absorbirbaren gasigen Zersetzungsproducte endlich be-

[1]) Am. Chem. J. 8, 362. — [2]) J. pr. Chem. 26 (1842), 478. — [3]) JB. f. 1853, 525. — [4]) JB. f. 1860, 426; f. 1866, 518; f. 1868, 332. Hierher gehörige, zum Theil sehr alte Versuche anderer Chemiker sind in der Abhandlung von Day (siehe folgende Seite) angeführt. — [5]) JB. f. 1873, 318. — [6]) JB. f. 1866, 517, 539. — [7]) JB. f. 1877, 369. — [8]) Das *Divinyl* steht, wie ersichtlich, zum *Aethylen* in derselben Beziehung wie das *Diphenyl* zum *Benzol*. (*C. L.*)

standen aus *Methan* und *Aethan*. Diese Resultate befinden sich den im Folgenden mitzutheilenden im Allgemeinen im Einkla

D. T. Day[1]) nämlich suchte den Verlauf der Zersetz des *Aethylens* durch Wärme bei der niedrigsten Temperatur, der sie überhaupt eintritt, festzustellen Er erhitzte das daher in einer beiderseits durch Quecksilber abgesperrten G röhre. Bei 350° war der erste Beginn einer Umwandlung bemerken; dieselbe war begleitet von einer Contraction, we nach 24 stündigem Erhitzen, nachdem sie etwa $^1/_{20}$ des Vol erreicht hatte, nicht mehr zunahm. Das Gas besafs nunn einen unangenehm scharfen Geruch, wurde aber von rauche Schwefelsäure noch ganz absorbirt; es hatte offenbar nur theilweise *Polymerisation* stattgefunden. Erhöhung der T peratur auf 375° hatte eine geringe weitere Contraction zuf der chemische Process war aber nur in der eingeschlage Richtung etwas vorgeschritten. Bei 400° dagegen trat ders in ein anderes Stadium; das Volumen des Gases war nach m tägiger Erhitzung auf ungefähr die Hälfte des ursprüngli zurückgegangen. Das Aethylen war vollständig zersetzt; an de Stelle waren nur noch die Polymeren, dann *Aethan* und *Me* vorhanden, jedoch kein Wasserstoff. Gleichzeitig hatte sich wenig Oel abgeschieden, welches sich leicht mit Brom verb Benzol aber nicht enthielt. Steigerung der Temperatur auf bewirkte keine wesentliche Aenderung in den Zersetzungsproduc nur zeigte sich das Rohr schon leicht geschwärzt. Die Zusamn setzung des bei den letzten beiden Versuchen resultirenden gemenges war die folgende[2]):

	bei 400°	bei 450°
Polymere Olefine	24,88 Proc.	27,61 Proc.
Aethan	39,55 „	63,95 „
Methan	35,57 „	8,44 „

Die Resultate einer Arbeit von G. Gustavson[3]) über Verhalten des *Aethylens* gegen Bromaluminium bei Gegenw

[1]) Am. Chem. J. 8, 153. — [2]) Aus den absolut gegebenen Zahlen Originals umgerechnet. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 161.

on Bromwasserstoff, sowie damit zusammenhängende Reactionen, ind bereits früher [1]) mitgetheilt worden [2]).

M. Scheschukow [3]) berichtete des Weiteren über die Einirkung von *Isobutylen*, $(CH_3)_2C=CH_2$, auf rauchende Jodwasserofſsäure [4]). Bei 0° bildet sich so lange *tertiäres Butyljodid*, bis as specifische Gewicht der Säure auf 1,7 herabgegangen ist. it steigender Temperatur nimmt die Dichte der resultirenden iure zunächst immer mehr ab, von circa 64° an aber wieder , um über 100° sich dem genannten Grenzwerth zu nähern. ei 52 bis 72° wird der Gleichgewichtszustand noch durch das uftreten von *tertiärem Butylalkohol* complicirt. Der Kohlenasserstoff war aus Isobutyljodid [5]) gewonnen. — Aus *Isobutylkohol* bildet sich bei der Behandlung desselben nach der ethode von Puchot [6]) neben *Isobutylen* oder unsymmetrischem imethyläthylen auch *Pseudobutylen* oder symmetrisches Dimethylhylen [7]). Durch Jodwasserstoff erhält man aus dem Producte iher *tertiäres* und *secundäres Butyljodid*. Läſst man dieses Geenge in siedendes Wasser tropfen, so wird jenes zersetzt und entweicht reines Isobutylen, während das secundäre Jodid ungegriffen bleibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird das rtiäre Jodid durch Wasser allmählich vollkommen zersetzt, enn dasselbe in genügender Menge vorhanden ist, um die Conntration der entstehenden Säure unter der dem specifischen ewicht 1,7 entsprechenden zu halten; es giebt alsdann aber en correspondirenden tertiären Alkohol [8]).

---

[1]) JB. f. 1884, 515. Es sei an dieser Stelle nur die Bemerkung hingefügt, dass eine, wenn auch entfernte Analogie zwischen den Umandlungen des Aethylens unter der Einwirkung einerseits des Bromaluiniums, andererseits der Wärme, wie diese in den beiden voranstehenden bhandlungen erörtert wurde, erkennbar zu sein scheint. (*C. L.*) — [2]) Vgl. übrigens die Ergebnisse einer Arbeit von Kerez, JB. f. 1885, 723. — [3]) Ber. (Ausz.) 1886, 544; Bull. soc. chim. [2] **45**, 181; **46**, 823 (Corresp.). — [4]) JB. f. 1884, 523. — [5]) Nach dem Verfahren von Morkownikoff, JB. f. 1869, 364, und Butlerow, ebendaselbst, sowie JB. f. 1870, 488. — [6]) JB. f. 1883, 514. — [7]) Ueber dieses Umlagerungsphänomen vgl. Nevole, JB. f. 1875, 275; Le Bel und Greene, JB. f. 1878, 373; f. 1879, 489; Konowaloff, JB. f. 1880, 609; ferner Eltekoff, daselbst, 476. — [8]) Vgl. die Arbeiten von Dobbin, JB. f. 1880, 476, u. Bauer, JB. f. 1883, 592.

Ueber J. Kondakow's[1]) Untersuchungen der aus *Trimethyläthylen*, C_5H_{10}, durch Einwirkung von Chlor erhaltenen Producte ist auch an anderer Stelle[2]) berichtet worden.

Derselbe[3]) studirte auch das Verhalten des *Isopropylacetylens*, C_5H_8, gegen trockenes Chlor bei — 20°. Es bildete sich hauptsächlich ein *Additionsproduct*, $C_5H_{10}Cl_2$ (wohl richtiger $C_5H_8Cl_2$?); Substitutionsderivate entstanden nur in sehr geringer Menge.

G. Ciamician und P. Magnaghi[4]) constatirten, daſs Ihr *Pyrrolylen*, C_4H_6 [5]), aus Pyrrolidin mit Henninger's[6]) *Butin*[7]) aus Erythrit in der That, wie Sie dies bereits vermuthet hatten, identisch sei. Behufs Darstellung des Butins unterwarfen Sie je 20 g Erythrit und 80 g Ameisensäure vom specifischen Gewicht 1,22 einer langsamen Destillation; indessen condensirte sich trotz angewandter Kältemischung nur so wenig des leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs, daſs derselbe nicht als solcher, sondern nur in Gestalt seiner Bromderivate untersucht werden konnte. Es wurden deren zwei erhalten: das eine, in Petroläther schwer lösliche Nadeln bildend, erwies sich als mit dem früher erhaltenen *Pyrrolylentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, identisch; es schmolz, wie, nach nochmaliger Umkrystallisirung, auch dieses, bei 118 bis 119°; das andere, in Petroläther leicht löslich, wurde zunächst als Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Druck von 12 cm zwischen 190 und 195° überdestillirte; durch Abkühlung konnte es aber vollständig zum Erstarren gebracht werden und krystallisirte dann aus dem genannten Lösungsmittel in campherartig riechenden Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 39 bis 40°. Den analytischen Daten nach ist es ein *zweites Tetrabromid*, $C_4H_6Br_4$. Hiermit identisch zeigte sich das früher als Flüssigkeit beschriebene Derivat des Pyrrolylens; dasselbe war beim Aufbewahren ebenfalls allmählich fest geworden und dann aus Petrol-

---

1) JB. f. 1885, 667. — 2) Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.) — 3) Ebendaselbst. — 4) Ber. 1886, 569; Gazz. chim. ital. 16, 212. — 5) JB. f. 1885, 800. — 6) JB. f. 1873, 334; f. 1884, 937. — 7) Vgl. die von Norton zusammen mit Andrews und mit Noyes publicirten Arbeiten, dieser JB. S. 572 und 573.

äther umkrystallisirt. Nach den Messungen von G. La Valle besafsen die flächenreichen Krystalle beiderlei Herkunft völlig übereinstimmende Formen des triklinen Systems, mit dem Axenverhältnifs 0,97757 : 1 : 1,68200. Ob die beiden bei 119 bis 120° und bei 39 bis 40° schmelzenden Bromide nun thatsächlich einen alsdann sehr bemerkenswerthen Isomeriefall repräsentiren, oder ob vielleicht Polymerie vorliegt, liefs sich, da Dampfdichtebestimmungen nicht ausführbar waren, noch nicht entscheiden[1]; Ciamician und Magnaghi wollen sogar die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dafs der einen oder der anderen Verbindung etwa die Formel $C_4H_4Br_4$ zukomme. — Es wurde noch der Versuch angestellt, aus den Bromiden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120°, der Gleichung $C_4H_6Br_4 + NH_3 = C_4H_5N + 4HBr$ gemäfs, *Pyrrol* zu gewinnen; die Entstehung desselben konnte indessen nicht mit positiver Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Anschlufs an diese Arbeit prüfte G. Magnanini[2], ob auch das *Piperylen*, C_5H_8[3], nach Ladenburg[4] $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, fähig sei, neben dem von Hofmann isolirten *Tetrabromide*[3] vom Schmelzpunkte 114,5° ein damit isomeres Bromadditionsproduct zu liefern. In der That konnte Er durch Ausziehen der halbfesten Reactionsmasse mit Petroläther — welcher die Hauptmenge des erwähnten Bromids ungelöst zurückliefs — und darauf folgende Fractionirung unter vermindertem Druck ein solches, wenn auch vielleicht nicht völlig rein, gewinnen. Das *zweite Piperylentetrabromid*, $C_5H_8Br_4$, stellte ein farbloses, in Schnee und Kochsalz nicht erstarrendes Liquidum vor, welches bei 4 mm Druck zwischen 115 und 118° überdestillirte. — Um zu sehen, ob es sich hier um eigentliche Isomerie oder um Polymerie handle, suchte Magnanini das Molekulargewicht des festen Bromids, da die Bestimmung der Dampfdichte sich unthunlich erwies, auf Grund der neuerdings durch Paternò

[1] Vgl. auch die beiden folgenden Artikel. — [2] Gazz. chim. ital. 16, 90. — [3] JB. f. 1881, 925. Hofmann beobachtete schon die Entstehung flüssiger Bromverbindungen. — [4] JB. f. 1883, 1332.

und Nasini[1]) im Wesentlichen bestätigten Beobachtungen von Raoult[2]) aus der Gefrierpunktserniedrigung der Benzol-Lösung festzustellen. Aus den erhaltenen Daten[3]) würde sich die einfache Molekularformel ergeben.

Wie bereits mitgetheilt[4]), erhielt A. Sabanejew[5]) in analoger Weise auch aus dem *Diallyl*, C_6H_{10}, in welchem Er deshalb die Gegenwart des gleich zusammengesetzten *Dipropenyls* annimmt, zwei *isomere Tetrabromide*.

H. E. Roscoe's[6]) Notiz über den durch freiwillige Polymerisation entstandenen *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{12}$[7]) ist bereits besprochen worden[8]). — Hinzugefügt sei nur, dafs der Schmelzpunkt des aus dem leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffgemisch isolirten, in diesem Bericht schon mehrfach[9]) erwähnten *Butintetrabromids* von Roscoe zu 116° angegeben wurde.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Hand[10]) constatirte in einem Beitrage zur „*Metamerienfrage*“ beim *Benzol*, dafs das *m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NH_{2[4]}, Br_{[6]})$, welches durch Bromiren des von Beilstein und Kuhlberg[11]) entdeckten m-Nitro-p-toluidins erhalten wird, identisch ist mit dem *m-Mononitro-m-brom-p-toluidin* vom Schmelzpunkt 64,5°, welches Wroblewsky[12]) durch Nitriren

---

[1]) Vgl. diesen JB.: Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen; S. 56 f. — [2]) JB. f. 1882, 71, 102; f. 1884, 121, 122. — [3]) Concentration: 1,316; Erniedrigung: 0,17°; Erniedrigungs-Coefficient: 0,1292 — im Original steht durch ein Versehen 1,2918; molekulare Erniedrigung: 50,12 — genauere Atomgewichte zu Grunde gelegt: 49,98. (C. L.) — [4]) JB. f. 1885, 668. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 182 (Corresp.). — [6]) Ann. Chem. **232**, 348. — [7]) In Consequenz der von Hofmann (JB. f. 1865, 413) vorgeschlagenen Nomenclatur wäre dieser Kohlenwasserstoff als „*Dekyn*“ zu bezeichnen. (*C. L.*) — [8]) JB. f. 1885, 663. — [9]) S. 572, 573, 576. — [10]) Ann. Chem. **234**, 153. (Theil III einer Abhandlung über verschiedene Benzolderivate). — [11]) JB. f. 1869, 402. — [12]) JB. f. 1875, 376, 675, 680; f. 1878, 382.

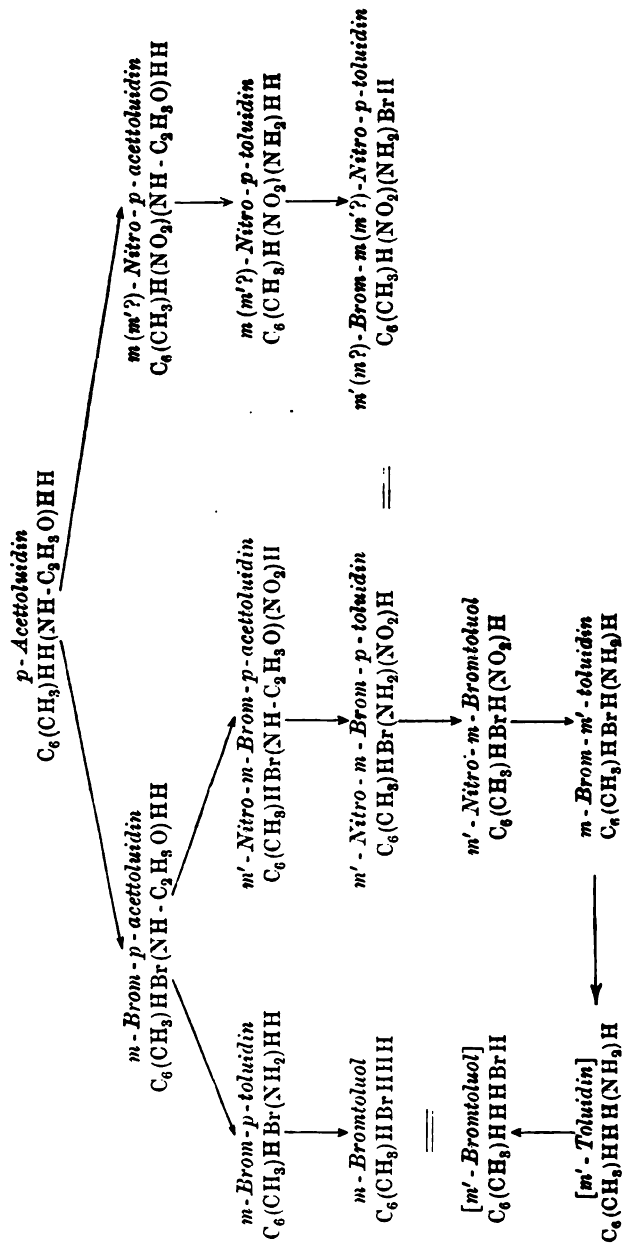
es m-Brom-p-acettoluidins [1]) und nacherige Entacetylirung gestellt hatte [2]). Angenommen nun, das Brom und das Nitryl en, als erste Substituenten eintretend, das nämliche Wasser-atom verdrängt, so würde die nachgewiesene Identität ein r Beweis dafür sein, dafs im Benzol zwei Wasserstoffatome wei anderen durchaus symmetrisch liegen. Da indessen die nisse nicht sicher ist, so ist es der Schlufs auch nicht [3]). — strengerer Beweis wird erbracht durch die Versuchsreihe Wroblewsky [4]), welche bekanntlich gleichfalls das m-Brom-ettoluidin zum Ausgangspunkt hatte. Behufs Nachprüfung elben dehnte daher Hand Seine Experimente in den von m Forscher vorgezeichneten Richtungen weiter aus, indem lie eben genannte Verbindung einerseits in *m-Monobromtoluol*, rerseits durch das m-Nitro-m-brom-p-toluidin hindurch in *Brom-m-toluidin* überführte. Er fand soweit des Genannten aben durchweg bestätigt. Bis zur Erreichung des m-Brom-ols auf dem zweiten Wege wurden die Versuche nicht ver-t. Gleichwohl sei diese Lücke in der folgenden genetischen ersicht durch Hinzufügung der beiden durch Einklammerung ennzeichneten Glieder ausgefüllt. Die beiden Meta-Stellungen l in derselben durch *m* und *m'* unterschieden [5]).

(Siehe Tafel auf folgender Seite.)

A. Ladenburg [6]) glaubte, ein neues Argument zu Gunsten er *Prismenformel* [7]) gegenüber der Sechseckformel des *Benzols* gefunden zu haben. Die zuletzt durch Baeyer [8]) experimentell uchteten Beziehungen des sogenannten *Succinylobernstein-reesters* zum *Dioxyterephtalsäureester* nämlich lassen sich er — inzwischen übrigens nicht mehr voll aufrecht er-enen — Ansicht nach ungezwungener erklären, wenn man erstere, als wenn man die letztere zu Grunde legt.

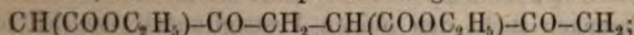
---

[1]) JB. f. 1869, 684; f. 1873, 355. — [2]) Diese Identität ist übrigens n durch Nevile und Winther, JB. f. 1880, 485, dargethan. (*C. L.*) Die Argumentation im Original ist nicht logisch. — [4]) Siehe oben ge Seite). — [5]) Vgl. dazu übrigens die Bemerkung von Laubenheimer B. f. 1875, 302. — [6]) Ber. 1886, 971. — [7]) Vgl. JB. f. 1869, 386; f. 1876, — [8]) Dieser JB.: Säuren.


p-Acettoluidin
$C_6(CH_3)HH(NH-C_2H_3O)HH$
m-Brom-p-acettoluidin
$C_6(CH_3)HBr(NH-C_2H_3O)HH$
m(m'?)-Nitro-p-acettoluidin
$C_6(CH_3)H(NO_2)(NH-C_2H_3O)HH$
m-Brom-p-toluidin
$C_6(CH_3)HBr(NH_2)HH$
m'-Nitro-m-Brom-p-acettoluidin
$C_6(CH_3)HBr(NH-C_2H_3O)(NO_2)H$
m(m'?)-Nitro-p-toluidin
$C_6(CH_3)H(NO_2)(NH_2)HH$
m-Bromtoluol
$C_6(CH_3)HBrHHH$
m'-Nitro-m-Brom-p-toluidin
$C_6(CH_3)HBr(NH_2)(NO_2)H$
m'(m?)-Brom-m(m'?)-Nitro-p-toluidin
$C_6(CH_3)H(NO_2)(NH_2)BrH$
[m'-Bromtoluol]
$C_6(CH_3)HHHBrH$
m'-Nitro-m-Bromtoluol
$C_6(CH_3)HBrH(NO_2)H$
[m'-Toluidin]
$C_6(CH_3)HHH(NH_2)H$
m-Brom-m'-toluidin
$C_6(CH_3)HBrH(NH_2)H$

A. Baeyer[1]) aber zeigte in einer eingehenden Abhand-
ig über die *Constitution des Benzols*, dafs die von Ladenburg
ührten Verhältnisse gerade umgekehrt die *Prismenformel* un-
tbar erscheinen lassen. Aus den von Herrmann[2]), Conrad
Guthzeit[3]), Geuther[4]), Wedel[5]) und Duisberg[6]), sowie
Ebert[7]) und von Baeyer[8]) selbst angestellten Unter-
ungen über den *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* ergiebt
zunächst, dafs dieser Körper die folgende Structur besitzt:

$CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2-CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2$;



dessen Bildung aus dem p-Dioxyterephtalsäureester[8]) geht
substituirtes Benzol über in substituirtes *Hexamethylen*[9]),
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$. Da nun im Dioxyterephtalsäure-
r die beiden Carboxäthyle ebenso wie die beiden Hydroxyle
Parastellung zu einander befindlich, im Succinylobernstein-
eester die Carboxäthyle an das erste und vierte, die Keton-
erstoffatome an das zweite und fünfte Kohlenstoffatom ge-
den sind, so folgt weiter, dafs die drei Parastellungen im
zol den Stellungen 1 : 4, 2 : 5 und 3 : 6 im Hexamethylen
sprechen. Ganz analog definirte Baeyer die Natur der
astellung im Benzol, indem Er von der von Ihm entdeckten
ndären Bindungsform des Phloroglucins[10]) ausging, wel-
r der Entstehung aus Malonsäureester nach die Structur
$-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2$ zukommt. Da in dieser die drei
erstoffatome am ersten, dritten und fünften Kohlenstoff-
n, in der *tertiären Bindungsform* die drei Hydroxyle in
astellung zu einander sich befinden, so folgt, dafs die Meta-
lungen im Benzol den Stellungen 1 : 3 : 5 und 2 : 4 : 6 im
amethylen entsprechen. Aus diesen beiden Schlüssen er-

[1]) Ber. 1886, 1797. — [2]) JB. f. 1882, 893. — [3]) JB. f. 1883, 1059. —
aselbst 1065. — [5]) Daselbst 1060. — [6]) JB. f. 1882, 843; f. 1883, 1112. —
B. f. 1885, 1437. — [8]) Dieser JB.: Säuren. — [9]) Es handelt sich hier-
theilweise, bei dem sogleich zu erörternden Uebergang der tertiären
ie secundäre Form des Phloroglucins ausschliefslich um eine *intramole-
re Reduction.* — [10]) JB. f. 1885, 1346; dieser JB.: Phenole.

giebt sich der dritte von selbst: dafs die Orthostellungen im Benzol den Stellungen 1:2 etc. im Hexamethylen correspondiren. Legt man nun die Prismenformel für das Benzol zu Grunde, so kann dieses nur dadurch in den Hexamethylenring übergehen, dafs eine Parabindung und zwei Metabindungen gesprengt werden; alsdann bleiben aber zwei Parabindungen und vier Metabindungen ungelöst, die dadurch verketteten Atome im Hexamethylenring also benachbart. Die Prismenformel genügt demnach nicht den obigen Feststellungen, sie ist folglich unzulässig [1]). — Es bleibt somit nur noch zwischen den *Sechseckformeln* zu entscheiden. Hierbei würde es sich, wenn von der Annahme freier, ungebundener Valenzen [2]) vorläufig abgesehen wird, darum handeln, die Lage der beim Uebergang des Benzolrings in den Hexamethylenring zu sprengenden Bindungen, mit anderen Worten, die Stellung, welche je zwei addirte Atome oder Gruppen zu einander einnehmen, zu ermitteln [3]). Nach der ursprünglichen Formel von Kekulé müfsten alle drei Paare an benachbarte, nach der von Claus [4]) an gegenüberliegende, nach derjenigen von Dewar [5]) und Städeler [6]) zwei davon an benachbarte, das dritte an gegenüberliegende Kohlenstoffatome treten. Von diesen Ueberlegungen ausgehend, untersuchte Baeyer die Additionsproducte der drei *Phtalsäuren*; die durch Behandeln der letzteren mit Natriumamalgam bei Siede-

[1]) Ladenburg machte neuerdings den allerdings sehr richtigen Einwand gegen die Argumentation von Baeyer, dafs bei derselben die doch erst zu beweisende Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde gelegt sei; indessen wird, wie aus obiger Darstellung hervorgeht, dasselbe Resultat auch ohne Anwendung derselben erreicht. Uebrigens hat schon W. Roser, JB. f. 1882, 407, aus dem Umstande, dafs nach der Prismenformel im Benzol selbst die in Orthostellung befindlichen Atome nicht benachbart sind, einen gewichtigen Beweis gegen dieselbe abgeleitet. — [2]) Diese Annahme, welche beiläufig mit der des dreiwerthigen Kohlenstoffs fast gleichbedeutend sein würde, ist von L. Meyer und W. Roser in Betracht gezogen; vgl. JB. f. 1882, 427. — [3]) Diesen Gesichtspunkt haben schon Rilliet und Ador, JB. f. 1875, 297, im Auge gehabt. — [4]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, Freiburg 1867, S. 207; vgl. JB. f. 1875, 365; f. 1882, 407. — [5]) Edinburgh R. Soc. Proc. 24 (1867), 82. — [6]) JB. f. 1868, 491; f. 1869, 387; vgl. auch Wichelhaus, daselbst 386.

temperatur entstehenden Di- und Tetrahydroderivate sind durch die Leichtigkeit, mit welcher sie, den ungesättigten Säuren der Fettreihe gleich, weiter Brom addiren, ausgezeichnet. Aus der *Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, wurde auf diese Weise ein Dibromid, $C_8H_{10}Br_2O_4$, *Dibromhexahydroterephtalsäure* oder *Dibromhexamethylendicarbonsäure*, erhalten, hierin alsdann das Bromatompaar mittelst feuchten Silberoxyds durch ein Hydroxylpaar ersetzt und die so entstandene *Dihydroxyhexamethylendicarbonsäure*, $C_8H_{10}(OH)_2O_4$, wieder mit Brom behandelt: es resultirte *Tetrabrombrenzcatechin*, $C_6(OH)_2Br_4$ [1]. Da in diesem die Hydroxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, so waren dies auch die mit deren Eintritt eliminirten Bromatome, womit bewiesen ist, dafs wenigstens eine der sprengbaren Bindungen im Benzol der Orthostellung entspricht, oder, was dasselbe sagt, dafs wenigstens eine sogenannte doppelte Bindung in demselben vorhanden ist [2]. Damit wäre dann auch die Formel von Claus [3]) auszuschliefsen. Bis zu diesem Punkte ist in der vorliegenden Abhandlung die Aufgabe der Constitutionsbestimmung gelöst. — Es erübrigt noch, auf das von Baeyer mit Unterstützung von Homolka beschaffte thatsächliche Material etwas näher einzugehen. Die bei der Reduction der Terephtalsäure, im Widerspruch mit einer Angabe von Mohs [4]) erhaltene *Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, ist in 120 Thln. kochenden Wassers löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab; über 300° erhitzt, schmilzt und sublimirt sie; durch alkalische Chamäleonlösung wird sie schon in der Kälte zu Oxalsäure oxydirt. Ihr *Silbersalz* ist ein weifser, amorpher Niederschlag; ihr *Dimethyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 39°, die Lösungen desselben fluoresciren blau. Durch Jodwasserstoff wird die Säure bei 240° zu *Hexahydroterephtalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, weiter reducirt, welche in kleinen, schwer

---

[1]) Hlasiwetz, JB. f. 1867, 449; Stenhouse, JB. f. 1874, 468; f. 1875, 577. — [2]) Zu demselben Schlusse führte auch eine die *Hydrophtalsäure* betreffende Beobachtung von Menschutkin, JB. f. 1881, 656. — [3]) Dieselbe wird in modificirter Gestalt von Thomsen vertheidigt; siehe das folgende Referat. — [4]) JB. f. 1867, 477.

löslichen, bei etwa 295° schmelzenden Prismen krystallisirt und von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen wird. Der *Dimethyläther* dieser Säure schmilzt erst bei 58° und zeigt in Lösung keine Fluorescenz. Die *Dibromhexahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}Br_2O_4 . H_2O$, durch Behandeln der tetrahydrirten Säure mit einer ätherischen Bromlösung dargestellt, krystallisirt in würfelförmigen Körnern, welche sich beim Erwärmen zersetzen. Der analog gewonnene *Dimethyläther* derselben, $C_{10}H_{14}Br_2O_4$, bildet bei 73° schmelzende Prismen. Beim Kochen mit Natronlauge geht die gebromte Säure in *Dihydroterephtalsäure*, $C_8H_8O_4$, über, eine der Terephtalsäure ähnlich aussehende Verbindung, deren *Dimethyläther* nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die aus der Dibromhexahydroterephtalsäure durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd zweifelsohne entstehende *Dihydroxyhexamethylendicarbonsäure* konnte nur als Syrup gewonnen werden. Das daraus erhaltene *Tetrabrombrenzcatechin* gab mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; anderweitige, genauere Charakterisirung dieses Körpers wurde nicht gegeben. — Die *Tetrahydroisophtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, krystallisirte aus der wässerigen Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 199°; ihr *Silbersalz* wurde als amorpher Niederschlag, ihr *Dimethyläther* als Oel erhalten. Das Dibromid der Säure, die *Dibromhexahydroïsophtalsäure*, ist noch nicht genauer untersucht. — Die *Phtalsäure* wird im Gegensatz zu ihren Isomeren selbst bei mehrtägigem Kochen mit Natriumamalgam nur bis zu der schon von Graebe und Born[1]) untersuchten *Dihydrophtalsäure*, $C_8H_8O_4$, reducirt. (Tetrahydrophtalsäure hat Baeyer[2]) vor längerer Zeit schon aus Hexahydropyromellithsäure erhalten.) Durch Einwirkung von Bromdampf auf die dihydrirte Säure bildete sich *Dibromtetrahydrophtalsäure*, $C_8H_8Br_2O_4$, ein zu Rhomboëdern erstarrender Syrup. Die Stellung der Bromatome in derselben bleibt noch zu bestimmen.

J. Thomsen[3]) hob die Wahrscheinlichkeit einer *octaëdrischen* beziehungsweise *sphärischen Constitution des Benzols* hervor. Er ging dabei einerseits von den Resultaten Seiner thermochemischen

---

[1]) JB. f. 1866, 411; vgl. auch Menschutkin, a. a. O. (siehe vorige Seite). — [2]) JB. f. 1873, 634. — [3]) Ber. 1886, 2944.

mungen [1]) aus, wonach im Benzolkern neun einfache Bin- vorhanden wären [2]), andererseits von der Annahme, dafs hlenstoffatome nach den drei Dimensionen des Raumes äfsig vertheilt seien [3]). Letzterer Bedingung würde urch die sogenannte Prismenformel nicht genügend ent- n; es sei vielmehr die Voraussetzung gerechtfertigt, dafs ge der Kohlenstoffatome zu einander durch die Ecken regulären Octaëders bestimmt werde [4]); die Bindungen alsdann in den durch die drei Axen sowie sechs der gegebenen Richtungen wirken. Indem Thomsen nun die Hypothese aufstellt, dafs beim Uebergang des Benzols *amethylen* drei der „peripherischen“ Bindungen gelöst, die n“ Bindungen dagegen und mit diesen auch die Octaëder- rhalten werden [5]), bringt Er Seine Theorie in Uebereinng mit den von Baeyer [6]) betonten, thatsächlichen Ver- en. Die eingeführte Hülfshypothese schliefst gleichzeitig n beiden sonst möglichen octaëdrischen Bindungsmodali- ie eine aus, nämlich diejenige, welche durch Torsion des entstanden gedacht werden kann [7]); denn aus dieser ist as Hexamethylen nicht abzuleiten. Es bleibt nur diejenige gsform, welche, auf die Ebene projicirt, eine mit dem Dia- chseck von Claus [8]) ganz identische Formel ergiebt [9]). Das *lin* entsteht, indem gewissermafsen zwei Benzol-Octaëder

JB. f. 1880, 124, 129, 434; f. 1882, 407. — [2]) Vgl. auch R. Schiff, 883, 63. Aus dem Refractionsvermögen ist dagegen bekanntlich on Brühl, JB. f. 1879, 155, das Vorhandensein von drei doppelten en gefolgert worden; vgl. die Controverse zwischen Diesem und en in diesem JB.: Allgemeine und physikalische Chemie, S. 299. — nnahme einer ringförmigen Lagerung in der Ebene dürfte indessen iel für sich haben. (C. L.) — [4]) Auf die Möglichkeit einer derartigen tion hat schon 1872 L. Meyer hingewiesen; vgl. Dessen „Moderne n“, 2. Aufl., S. 182. — [5]) Diese Hypothese setzt demnach ebenso wie eich nochmals zu erwähnende von Claus *geometrische Isomerie* an le von *Bindungs-Isomerie*. — [6]) Vgl. das vorstehende Referat. — dies die Pyramidenform von R. Meyer, JB. f. 1882, 407, 427. — das vorstehende Referat. — [9]) Das Octaëder von Thomsen stimmt räumlichen Schema von Körner, JB. f. 1875, 365, nahe überein; wenigstens äufserlich, mit einer 1884 von Laubenheimer gege- Darstellung; vgl. Dessen „Grundzüge der organischen Chemie“, S. 414.

in einer Bindungskante mit einander verschmelzen und gleichzeitig die betreffende Bindung gelöst wird.

W. Markownikoff[1]) gab über die, von Ihm mit einigen Seiner Schüler in Bezug auf die *aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls* erlangten Untersuchungsergebnisse[2]) eine wesentlich recapitulirende Zusammenstellung, zu welcher Er durch eine Publication von Engler[3]) veranlafst wurde. Dem bereits Mitgetheilten ist daraus das Folgende hinzuzufügen: Unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} wurde auch eine geringe Menge *Mesitylen*, identificirt in Form von *Trinitromesitylen*[4]), nachgewiesen. Von den Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ wurde die *Durolsulfosäure*[5]) näher beschrieben. Das *Natriumsalz* derselben war der Formel $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$, das *Baryumsalz*, bei 150° getrocknet, der Formel $2(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba.H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Das *Durolsulfochlorid* bildete bei 97 bis 99° schmelzende Nadeln. Die vom *Isodurol* abgeleitete *Sulfosäure* gab gleichfalls ein *Natriumsalz* $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$, was mit der Angabe von Bielefeldt[6]) übereinstimmen würde. Eine dritte *Sulfosäure* ist vielleicht auf *Diäthylbenzol*[7]) zurückzuführen. Ueber die Natur zweier weiterer *Sulfosäuren*, deren *Natriumsalze* merkwürdigerweise auch die Zusammensetzung $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$ zeigten, und welche flüssige *Chloride*, sowie bei 178° und bei 164 bis 167° schmelzende *Amide* bildeten, wurde keine Vermuthung ausgesprochen[8]). Das *Diäthyltoluol* wurde vermittelst seines *Tribromderivates*[9]) diagnosticirt. — Den in der Fraction von 240 bis 250° enthaltenen *Kohlenwasserstoffen* der Reihen C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10} und C_nH_{2n-12} kommen die Formeln

---

[1]) Ann. Chem. 234, 89. — [2]) Markownikoff und Ogloblin, JB. f. 1883, 1757; Doroschenko, JB. f. 1885, 674. — [3]) JB. f. 1885, 680 f. — [4]) Fittig, JB. f. 1866, 608; Friedländer, JB. f. 1879, 396; Engler, JB. f. 1885, 680. — [5]) Vgl. Jacobsen und Schnapauff, JB. f. 1885, 687. — [6]) JB. f. 1879, 373; vgl. Jacobsen, JB. f. 1882, 414. — [7]) Fittig und König, JB. f. 1867, 610; Aschenbrandt, JB. f. 1882, 418. — [8]) Nach Kelbe und Pathe (dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe) liegt der Schmelzpunkt des *v-Tetramethylsulfamids* bei 177°; nach Jacobsen (vgl. diesen Bericht weiter unten) der Seines *Prehnitolsulfamids* allerdings bei 187°. — [9]) Jacobsen, JB. f. 1874, 401.

$C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$ und $C_{13}H_{14}$ zu. Der erste davon, mit dem Siedepunkt von circa 240°, lieferte ein *Sulfonat*, $C_{11}H_{13}SO_3Na$ (bei 150° getrocknet); der zweite, bei etwa 250 bis 255° siedend, ein öliges *Monobromderivat*, $C_{11}H_{11}Br$. Der dritte Kohlenwasserstoff wurde in Gestalt der *Sulfonate*, $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 . 3H_2O$ und $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba . 6H_2O$, analysirt; der letztgenannte endlich in der der *Sulfonate*, $C_{13}H_{13}SO_3Na . H_2O$ und $(C_{13}H_{13}SO_3)_2Ba$; dieser ist vielleicht ein *Propyl-* resp. *Isopropylnaphtalin* [1]). Die Quantität der durch rauchende Schwefelsäure aufgenommenen aromatischen Kohlenwasserstoffe darf auf noch nicht 10 Proc. des Erdöls veranschlagt werden. In der über 300° siedenden Hauptmasse desselben scheinen aufser *Naphtenen*, C_nH_{2n} [2]) auch noch die Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} vertreten zu sein.

P. Milkowsky [3]) isolirte das *Heptanaphten*, C_7H_{14}, aus *kaukasischem Erdöl*. Dieser Kohlenwasserstoff [4]) siedete bei 100 bis 101°.

W. Kelbe [5]) empfahl, bei der Abspaltung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* aus ihren *Sulfosäuren* nach dem Verfahren von Armstrong [6]) und K. E. Schulze [7]) den Wasserdampf von vornherein in überhitztem Zustande anzuwenden und zu dem Behufe ein auf Hellrothgluth gebrachtes Kupferrohr passiren zu lassen. Freie Sulfosäuren werden unter diesen Umständen schon ohne Zusatz von Schwefelsäure zerlegt; Salze würden deshalb nur mit so viel der letzteren versetzt werden müssen, als zur Bindung der betreffenden Basis nöthig ist. Es ist aber zweckmäfsiger, einen Ueberschufs von Schwefelsäure zu nehmen, so dafs das je nach Bedürfnifs auf 180 bis 220° zu erhitzende Gemenge bei dieser Temperatur flüssig genug wird, um dem Dampfe ein ungehindertes Durchstreichen zu ermöglichen. Die Schwefelsäure

---

[1]) Vgl. Roux, JB. f. 1884, 559. — [2]) Neueren Untersuchungen zufolge sind die *Naphtene* mit den hexahydrürten aromatischen Kohlenwasserstoffen identisch. — [3]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 182 (Corresp.) — [4]) Nach dem zum vorigen Referat Bemerkten dürfte derselbe das *Hexahydrotoluol* von Wreden, JB. f. 1877, 371, sein. (C. L.) — [5]) Ber. 1886, 92. — [6]) und Miller, JB. f. 1883, 544; f. 1884, 1314. — [7]) JB. f. 1885, 687; vgl. auch JB. f. 1884, 924; f. 1885, 1186.

wird passend mit einem drittel Volum Wasser verdünnt. - wurde noch die auffallende Beobachtung gemacht, dafs da solche Weise gewonnene *o-Monobromtoluol* beim Kochen mi dünnter Salpetersäure (1 Volum Säure vom specifischen G 1,265 und 3 Volumina Wasser), wodurch der auf gewöh Art dargestellte, gebromte Kohlenwasserstoff leicht in benzoësäure übergeführt wird, nicht oxydirt wurde; ähnlic hielt sich das nach dieser Methode gewonnene *Monobrom-(o p-?) xylol.*

G. Gustavson [1]) fafste die Mehrzahl Seiner Untersuch über das Verhalten *organischer Verbindungen* gegen die *l salze des Aluminiums* in einer gröfseren Abhandlung zusa deren hauptsächlichsten Inhalt an dieser Stelle kurz zu re liren, vielleicht nicht unzweckmäfsig ist [2]). In der Einl wird namentlich die Analogie zwischen den katalytischen niumhaloid-Reactionen und der Wirkungsweise der Minerals den Organismen erörtert. Nachdem dann zunächst die Z tung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium [3]) beschrieb folgen zwei Abschnitte über die Substitution von Chlor Jod [4]) und durch Brom [5]) mittelst der entsprechenden Alum verbindungen. Als noch nicht mitgetheilt, ist aus densell entnehmen, dafs derart auch *Aethylenjodid* und *Jodoform*, *Aethylen-* und *Aethylidenbromid*, sowie *Bromoform* darg wurden. Bei der sich anschliefsenden, ausführlichen Bespre der Einwirkung von *Brom* auf *aromatische Kohlenwasserst* Gegenwart von Bromaluminium [6]) geschieht auch der Synth Isopropylbenzols [7]) und der Umlagerung von Propyl- in Isop bromid [8]) Erwähnung. Der letzte, umfangreichste Theil der handelt von den Verbindungen der *aromatischen Kohlenw*

[1]) Ber. d. K. Ges. der Naturf. zu Moskau, 1886, Nr. 2; 69 Seite Einleitung ist von 1883 datirt. — [2]) Als Ergänzung dazu kann Capitel über Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, S. 574, erwähnte Arb trachtet werden. — [3]) JB. f. 1874, 317; f. 1881, 215. — [4]) JB. f. 187 317, 324; f. 1876, 239; f. 1881, 378. — [5]) JB. f. 1880, 380, 471; f. 18 — [6]) JB. f. 1877, 400; f. 1878, 384; f. 1883, 593, 1759. — [7]) JB. f. 18 — [8]) JB. f. 1883, 513.

stoffe mit Chlor- und Bromaluminium [1]); es wird dort schliefslich auch der in Gemeinschaft mit Adrianowsky untersuchten Verbindungen von Säureanhydriden mit Aluminiumchlorid [2]) gedacht.

Nach C. Willgerodt [3]) kann man *Benzol* von *Thiophen* befreien, indem man es kurze Zeit mit Chlor oder Brom behandelt. Das Thiophen wird hierbei unter Bildung von Halogenwasserstoff angegriffen [4]). Durch Destillation und Waschen mit Alkalilauge läfst sich dann reines Benzol, welches die Indopheninreaction [5]) nicht mehr giebt, leicht abscheiden. Die Elimination des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd [6]) gelang dagegen nicht.

L. M. Norton [7]) veröffentlichte Seine in Gemeinschaft mit J. G. Holder über die *Oxydation des Benzols* [8]) angestellten Versuche auch an anderer Stelle.

W. A. Noyes und Ch. Walker [9]) brachten die von Ersterem unternommene Versuchsreihe über die *Oxydation isomerer Toluolderivate* mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung [10]) zum Abschlufs, indem Sie die aus *m-Bromtoluol* und *m-Toluolsulfamid* unter Einhalten der früher beschriebenen Verhältnisse damit zu erhaltenden Mengen substituirter Benzoësäuren bestimmten. Das m-Bromtoluol war nach der Vorschrift von Grete [11]) bereitet. Die daraus gewonnene *m-Brombenzoësäure* schmolz bei 153,5°. Das m-Toluolsulfamid war nach dem auch von Palmer [12]) angewendeten Verfahren dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dafs die Elimination des Broms aus der o-Bromtoluolsulfosäure nach Sandmeyer [13]) mittelst Zinkstaubs in kochender alkalischer Lösung bewirkt wurde. Die durch die Oxydation gewonnene *m-Sulfaminbenzoësäure* schmolz bei 246 bis 247°; da nach Palmer [12])

---

[1]) JB. f. 1878, 380; f. 1879, 369; f. 1883, 466, 532. — [2]) JB. f. 1879, 320; vgl. auch JB. f. 1884, 516. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 479. — [4]) Vgl. die im JB. f. 1883, 1769 f. besprochene Arbeit von V. Meyer; ferner Weitz, JB. f. 1884, 914. — [5]) Vgl. JB. f. 1882, 408. — [6]) Vgl. JB. f. 1884, 918, 922. — [7]) Chem. News 54, 7. — [8]) JB. f. 1885, 675. — [9]) Am. Chem. J. 8, 185. — [10]) JB. f. 1883, 464; f. 1885, 771 (mit Moses), 1600; dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [11]) JB. f. 1875, 374; vgl. auch diesen Bericht S. 579. — [12]) JB. f. 1882, 1012. — [13]) JB. f. 1885, 862.

der Schmelzpunkt der mittelst Kaliumpermanganats erhaltene Säure bei 235° liegt, so wurde ein besonderer Versuch auch mit diesem Oxydationsmittel angestellt; die derart präparirt Säure zeigte ebenfalls den angegebenen, höheren Schmelzpunk Das *Silbersalz*, $C_6H_4(COOAg_{[1]}, SO_2NHAg_{[3]})$, war amorph. - Die Resultate der gesammten Versuchsreihe sind in folgend Uebersicht zusammengestellt, in welcher die Zahlen die a 1 Gewichtstheil Substanz erzielte Quantität von substituirt Benzoësäure bedeuten:

Toluol	*Nitrotoluol*			*Bromtoluol*			*Toluolsulfami*		
	o-	*m-*	*p-*	*o-*	*m-*	*p-*	*o-*	*m-*	*p*
0,0090	0,69	0,052	0,73	0,0044	0,0115	0,0065	0,59	0,75	0,

Die Zahl für o-Sulfaminbenzoësäure ist allerdings etwas erhöhen. Indessen ist doch klar, dafs der auf die Oxydation alkalischer Lösung bezügliche Theil der Regel von Remse und R. Meyer[2]) in den vorliegenden Daten keine Stütze fin

J. Remsen[3]) selbst kam durch Versuche über die *Oxydat mehrfach alkylirter Benzolderivate* mit alkalischer Kaliump manganatlösung zu dem Schlufs, dafs die eben[4]) genannte Re in ihrer allgemeinen Form nicht aufrecht erhalten werden kön Zwar fand sich die dafür sprechende Beobachtung von R. Mey und Baur[5]), dafs *Cymolsulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3[2]}, C_3H_{7[}$ welche mit Salpetersäure Sulfo-p-toluylsäure, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{[}$ $COOH_{[5]})$, giebt, durch übermangansaures Kali zu *Oxypropylsul benzoësäure*, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, COOH_{[2]}, C_3H_7O_{[5]})$, oxydirt wer bei einer Wiederholung dieses Versuches, welche auf Remser Veranlassung Riggs unternahm, durchaus bestätigt; nicht mind richtig erwies sich aber auch bei einer durch D. T. Day au geführten Nachprüfung die entgegenstehende Behauptung v Jacobsen[6]), dafs das *m-Xylolsulfamid*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]}, CH_{[}$ $CH_{3[4]})$, durch Chromsäure und durch Chamäleon in die gleic *Sulfamin-m-toluylsäure*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[4]})$ üb geführt werde. Aus Versuchen von W. H. Emerson ging dann weit

---

[1]) Vgl. JB. f. 1878, 851. — [2]) Einleitung in das Studium der aro tischen Verbindungen (1882), S. 179. — [3]) Am. Chem. J. 8, 262. — [4]) vorigen Referat. — [5]) Vgl. JB. f. 1883, 463. — [6]) Vgl. JB. f. 1878, 851.

or, nicht allein, dafs diesem Ausnahmefall sich noch andere an-
n, sondern auch, dafs auf der anderen Seite jene zuerst an-
rte Bestätigung der Regel nur eine scheinbare ist. *p-Xylolsulfo-*
nämlich lieferte, in alkalischer Lösung mit der zur Oxydation
Methylgruppe erforderlichen Menge übermangansauren Kali's
Vasserbadtemperatur behandelt, eine *Sulfo-p-toluylsäure* der
itution $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3\,[2]}, COOH_{[5]})$. Dieselbe wurde in
lt des *sauren Kaliumsalzes*, $C_6H_3(SO_3K, CH_3, COOH) . 2H_2O$,
des *sauren Baryumsalzes*, $[C_6H_3(SO_3-, CH_3, COOH)]_2Ba$.
, analysirt [1]). Beim Schmelzen mit Kali entstand hieraus
xy-p-toluylsäure, $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[5]})$, welche mit
chlorid keine Färbung gab und bei 201 bis 205° schmolz;
richten und Rössler [2]) haben für diese Säure den
elzpunkt 206 bis 207° angegeben. Gleichzeitig bildete sich
r Kalischmelze auch etwas *Oxyterephtalsäure*. *p-Xylolsulf-*
gab bei der Behandlung mit alkalischem Permanganat analog
70° schmelzende *Sulfamin-p-toluylsäure*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]},$
$_{]}, COOH_{[5]})$, woraus mittelst schmelzenden Kali's wieder die
erwähnte Oxy-p-toluylsäure gewonnen wurde. Dieselbe
diesmal den Schmelzpunkt 207 bis 208°. Als Nebenproduct
e in beiden Oxydationsversuchen *Sulfoterephtalsäure* be-
tet; das *primäre Kalium-* und das *primäre Baryumsalz* der-
n hatten die Zusammensetzung $C_6H_3(SO_3K, COOH, COOH)$.
resp. $[C_6H_3(SO_3-, COOH, COOH)]_2Ba . 2H_2O$. Freies *Cymol*
ch ergab bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleon-
g als erstes Product nicht, wie bei derjenigen mit Chrom-
, p-Toluylsäure, sondern *Oxypropylbenzoësäure*, welche den
elzpunkt 150 bis 155° zeigte, während R. Meyer und
cki [3]) 155 bis 156° angaben. Aufserdem resultirte dann
Terephtalsäure, welche Meyer und Baur [3]) als alleiniges
ict dieser Oxydation ansahen. Zu den nämlichen Ergeb-

---

[1]) Die in der Abhandlung für den Kalium- und Baryumgehalt be-
ten Zahlen beziehen sich auf entwässertes, nicht, wie aus der dort
lten Fassung zu verstehen sein würde, auf wasserhaltiges Salz. —
f. 1878, 785. — [3]) Vgl. Meyer, JB. f. 1883, 463.

nissen gelangten ziemlich gleichzeitig Widman und Bladin[1]. — Es folgt also aus diesen Versuchen: erstens, dafs der auf Oxydation in alkalischer Lösung bezügliche Satz der Regel von Remsen und Meyer, wonach unter solchen Umständen in erster Linie das zu einer negativen Gruppe in Orthostellung befindliche Alkyl angegriffen werden soll, nur für die Kalischmelze, nicht für Permanganat gilt; zweitens, dafs, im Falle die Alkyle verschieden sind, die Oxydation in alkalischer und saurer Lösung auch dann entgegengesetzt verlaufen kann, wenn überhaupt keine negative Gruppe vorhanden ist.

Andererseits constatirte W. H. Emerson[2], dafs *Mononitromesitylen*, in Eisessiglösung bei 60 bis 70° mit Chromsäure oxydirt, *p-Mononitromesitylensäure*, $C_6H_2(NO_{2[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[4]}, CH_{3[6]})$ liefere. Letztere Säure hatte zuerst Fittig[3] aus Mesitylen und Mesitylensäure erhalten, ihre Darstellung aus Nitromesitylen aber ohne Erfolg versucht[4]. Auf die eigenthümlichen Schmelzpunktsverhältnisse derselben haben Schmitz[5] und Jacobsen[6] aufmerksam gemacht. Emerson beobachtete bei der aus Wasser und Alkohol krystallisirten oder aus dem Baryumsalz gefällten Säure stets die ersten Anzeichen einer Verflüssigung um 200°, deren Vollendung bei 225°; die aus dem Schmelzflufs bei 164° bis 163° erstarrte Säure aber schmolz, wenn sie nicht weiter als auf 85° abgekühlt war, nochmals erwärmt, schon bei 174 bis 176°. Die durch Reduction der Nitrosäure dargestellte *p-Monoamidomesitylensäure* schmolz bei 245°, also 10° höher, als Fittig und Brückner[7] angegeben haben. Die aus der Amidosäure erhaltene *p-Oxymesitylensäure* zeigte den Schmelzpunkt 218 bis 222°; Jacobsen[8] fand 223°. — Aus *Mesitylensulfosäure* konnte eine Sulfomesitylensäure mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht gewonnen werden. Auch auf das *Mesitylensulfamid* liefs sich dieses Oxydationsverfahren nicht anwenden. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt dieses Sulfamid, wie bekannt[9], ein Sulfinid

[1] Vgl. diesen Bericht weiter unten. — [2] Am. Chem. J. 8, 268. — [3] JB. f. 1866, 612. — [4] Fittig und Storer, JB. f. 1867, 703. — [5] JB. f. 1878, 793. — [6] Daselbst 797. — [7] JB. f. 1867, 706. — [8] JB. f. 1879, 707. — [9] Vgl. Jacobsen, daselbst 706; Hall und Remsen, JB. f. 1880, 92[illegible]

es würde somit, dem Obigen zufolge, die einzige Ausnahme von dem auf Oxydation in saurer Lösung bezüglichen Theile der Remsen'schen Regel[1]) darbieten.

A. Claus und E. Pieszcek[2]) untersuchten die Oxydation von *o-Dialkylbenzolen* mittelst übermangansauren Kali's. Aus *o-Xylol* erhielten Sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte ausschliefslich *Phtalsäure*, keine o-Toluylsäure, selbst wenn Sie nur die Hälfte der zur Umwandlung beider Methyle in Carboxyle verlangten Menge des Oxydationsmittels anwendeten. Die entgegenstehende Angabe von Jacobsen[3]) erklärt sich wahrscheinlich so, dafs das von Diesem verarbeitete o-Xylol noch m-Xylol enthielt und das als o-Toluylsäure angesprochene Product unreine m-Toluylsäure war; allerdings entsteht neben letzterer aus dem *m-Xylol*, wie Claus in Gemeinschaft mit Burstert constatirte, stets *Isophtalsäure*. *o-Toluylsäure* kann übrigens, abweichend von dem, was Bieber und Fittig[4]) darüber berichtet haben, mit Chamäleon glatt in Phtalsäure übergeführt werden. Die Oxydation des *o-Aethyltoluols* ist bereits von Claus und Mann[5]) studirt worden. Es zeigte sich jetzt, dafs übermangansaures Kali daraus bei gewöhnlicher Temperatur neben vorwiegender *Terephtalsäure* Spuren von *o-Phtalsäure* und *o-Toluylsäure* erzeugt, bei 60° und in concentrirterer Lösung weniger Terephtalsäure, mehr o-Phtalsäure und gar keine Toluylsäure, bei 100° endlich, wenn noch Kalihydrat zugefügt war, nur geringe Mengen sowohl von p- wie von o-Phtalsäure[6]), wenn dieser Zusatz unterblieben war, nur noch Spuren von Phtalsäure, dagegen fast die theoretisch mögliche Menge von Kohlensäure. Aus *o-Cymol* wurde, nach in Gemeinschaft mit Dyckerhoff angestellten Versuchen, ganz analog in der Kälte viel Terephtalsäure, wenig o-Phtalsäure, in der Siedehitze anscheinend nur Kohlensäure, jedenfalls keine

---

[1]) Siehe die beiden vorangehenden Referate; vgl. übrigens Fileti und Crosa, diesen JB.: Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — [2]) Ber. 1886, 3083. — [3]) Vgl. Dessen im JB. f. 1878, 385 f. besprochene Arbeit. — [4]) Vgl. die im JB. 1869, 416 f. besprochene Abhandlung. — [5]) JB. f. 1885, 685. — [6]) Nach den numerischen Angaben des Originals wären so aus 5 g o-Aethyltoluol neben 0,2 g Phtalsäure 2,3 g Terephtalsäure erhalten; es soll zweifelsohne heifsen: 0,3 g Terephtalsäure. (*C. L.*)

Terephtalsäure erhalten. Die sehr bemerkenswerthe Entstehun von Terephtalsäure aus den Orthoverbindungen mufs offenba auf einem Zusammentreten primär gebildeter Spaltungsproduct beruhen. — Den Siedepunkt des *o-Aethyltoluols* bestimmten Cla und Pieszcek zu 160° (uncorr.). Das unter Anwendung v Eisen als Halogenüberträger gewonnene *Monobrom-o-äthyltolu* $C_9H_{11}Br$, stellte ein farbloses, bei 220 bis 221° siedendes Oel v Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure vom specifischen G wicht 1,1 auf 190 bis 200° wurde dasselbe zu einer bei 11 schmelzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen, Nädelch bildenden *Monobromtoluylsäure*, $C_8H_7BrO_2$, oxydirt, welche mit d Alkalien, Kalk und Baryt krystallisirende Salze gab. Da nun i Brom-o-äthyltoluol das Brom vermuthlich in die Parastellun zum Methyl eingetreten ist, entsprechend der Formel $C_6H_3(CH_{3[1]}$, $C_2H_{5[2]}, Br_{[4]})$, so würde die Bromtoluylsäure $C_6H_3(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}$, $Br_{[4]})$ sein. Die erst bei 174 bis 176° schmelzende *Monobrom-o-toluylsäure* von Jacobsen[1]), für welche dieser schon dieselb Constitution in Anspruch nahm, wäre dann $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}$, $Br_{[4]})$ zu formuliren. Mit rauchender Salpetersäure wurden au dem Kohlenwasserstoff *Mononitro-o-äthyltoluol*, $C_9H_{11}(NO_2)$, un *Dinitro-o-äthyltoluol*, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, erhalten, beides noch unter 0 flüssig bleibende, schwach gelbliche Oele. Durch Einwirkun eines Gemisches von 3 Thln. concentrirter und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur ent stand neben geringeren Mengen einer noch nicht eingehende untersuchten *o-Aethyltoluol-α-sulfosäure*, welche schwer löslich *Blei-* und *Barymsalze* bildete, als Hauptproduct die nur leicht lösliche Salze gebende *o-Aethyltoluol-β(p?)-monosulfosäure*, ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Von deren *Salzen* wurde untersucht: $C_9H_{11}SO_3Na.H_2O$; $C_9H_{11}SO_3K.H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca$. $2H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba.3H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Pb.3H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Cu$. H_2O, alle blätterig krystallisirend, sowie das *Silbersalz*. Da *Chlorid* wurde nur ölförmig erhalten, das *Amid* zunächst eben doch ging dieses allmählich in den krystallinischen Zustand übe

1) JB. f. 1884, 579.

O. Jacobsen[1]) untersuchte zwischen 170 und 200° siedende *Kohlenwasserstoffe* aus *Steinkohlentheeröl*, welche in heifser, concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden waren. Die einzelnen Gemengtheile wurden theils direct durch Fractioniren, theils durch Krystallisation der Baryum- und Natriumsulfonate, in letzter Instanz aber namentlich der Sulfamide von einander getrennt. Das von K. E. Schulze[2]) im Theeröl aufgefundene Durol oder ein anderes Tetramethylbenzol[3]) waren nicht vorhanden. Das untersuchte Material war vielmehr zum grofsen Theil aus Naphtalin und etwas Mesitylen enthaltendem *Pseudocumol* zusammengesetzt. Der Siedepunkt dieses letzteren wurde in fast absoluter Uebereinstimmung mit Warren[4]) zu 169,5° bestimmt; der früher[5]) etwas zu niedrig angegebene Schmelzpunkt des *Pseudocumolsulfamids* ist 181°. Ein in Alkohol noch schwerer als letzteres lösliches *Sulfamid* vom Schmelzpunkt 195° erwies sich als dasjenige des *Hemellithols*[6]). Die Bildung dieses Trimethylbenzols könnte vielleicht, in Erweiterung der von Jacobsen aufgestellten Hypothese[7]), durch Condensation von Acetylen mit Allylen und Crotonylen gemäfs der Gleichung $C_2H_2 + C_2H(CH_3) + C_2(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]})$ erklärt werden. Aus einem in Alkohol sehr leicht löslichen und schon bei 122 bis 123°, ebenso wie beim Auflösen in kochendem Wasser schmelzenden *Sulfamide* liefs sich ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{14}$, abspalten. Dieser siedete bei 175 bis 175,5° und wurde bei —15° nicht fest. Mit Brom in Gegenwart von Jod in der Kälte gab er ein *Tetrabromderivat*, $C_{10}H_{10}Br_4$, bei 212° schmelzende, feine Nadeln. Die Natur dieses Kohlenwasserstoffs konnte noch nicht genauer ermittelt werden; es mufs aber in demselben ein Benzolderivat mit längerer Seitenkette vorliegen.

Derselbe[8]) gab, nachdem Ihm die Abscheidung des *Hemellithols*, $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]})$, aus Theeröl[9]) nun

[1]) Ber. 1886, 2511. — [2]) JB. f. 1885, 686. — [3]) Vgl. diesen Bericht ... — [4]) JB. f. 1865, 514. — [5]) JB. f. 1876, 393; vgl. auch JB. f. 1877, ... — [6]) Siehe das folgende Referat. — [7]) JB. f. 1877, 369. — [8]) Ber. 1886, ... — [9]) Vgl. das vorstehende Referat.

doch[1]) gelungen war, eine eingehendere Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffs. Derselbe war von Ihm in geringen Menge zuerst aus der α-Isodurylsäure[1]), dann auch aus der Prehnityl säure[2]) gewonnen worden. Unter den Producten der Einwi kung von Methylchlorid und Chloraluminium auf die Xylol wurde er dagegen vergeblich gesucht. Das Hemellithol sied bei 175 bis 175,5°, also höher als die Isomeren. Ueberhau zeigt sich, wie Jacobsen bemerkt, bei den *mehrfach methylirt Benzolen* für den *Siedepunkt* die Regel, dafs es fast gleichgült ist, ob zwei Methyle zu einander in Para- oder in Metastellu sich befinden, dafs dagegen jede Ersetzung einer solchen dur eine Orthostellung eine Erhöhung des Siedepunktes[3]) um 6 bis bewirkt[4]). Beim Abkühlen auf — 15 bis — 20° erstarrte d Hemellithol noch nicht. *Tribromhemellithol*, $C_9H_9Br_3$, ist sch beschrieben[1]). Ebenso wurde bereits ein nahe bei 100° sich ve flüssigendes *Nitroproduct* erwähnt; dasselbe bildet sich intermedi bei der Bereitung des *Trinitrohemellithols*, $C_9H_9(NO_2)_3$, eines i Prismen vom Schmelzpunkt 209° krystallisirenden Körpers. Bei Auflösen des Kohlenwasserstoffs in warmer, gewöhnlicher Schwefe säure entsteht nur eine *Hemellitholsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, SO_3H_{[5]})$, welche in wasserhaltigen Tafeln anschiefst. Ih *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, scheidet sich in sehr schwer löslichen wasserfreien Blättchen, ihr *Natriumsalz*, $C_9H_{11}SO_3Na.H_2O$, i grofsen Tafeln aus; das *Calciumsalz* ist in der Hitze schwere löslich als in der Kälte. Das *Hemellitholsulfamid* schmilzt b 195 bis 196°. Aus dem Natriumsulfonate wurde nach übliche Methode *Hemellithenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, OH_{[5]})$, i Nadeln vom Schmelzpunkt 81° gewonnen, welche mit Eisenchlori

---

[1]) Vgl. JB. f. 1882, 415. — [2]) Vgl. diesen JB. S. 600. — [3]) Vgl. Körner JB. f. 1875, 361. — [4]) In der folgenden Uebersicht seien die *Siedepunkt* der betreffenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt, wobei allerdings z bemerken ist, dafs nicht sämmtliche Zahlen als sicher bestimmt gelte können.

	p- resp. *s*-	*m*- resp. *a*-	*o*- resp. *v*-
Dimethylbenzol	137°	138°	142°
Trimethylbenzol . . .	164°	169,5°	175,5°
Tetramethylbenzol . .	191°	196°	204°

keine Färbung gaben. Durch Oxydation des Hemellithols mit Salpetersäure entstand nur eine *Hemellithylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[3]})$. Dieselbe, auch in heifsem Wasser wenig löslich, krystallisirte aus Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in Blättchen, und schmolz bei 144°. Ihr *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ca . H_2O$, lieferte bei der Destillation mit Kalk o-Xylol. Durch Oxydation des Hemellitholsulfamids mit schwach alkalischer Chamäleonlösung wurden erhalten: *α-Sulfaminhemellithylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[3]}, SO_2NH_{2[5]})$, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 238° krystallisirte und ein *Baryumsalz*, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba . 5H_2O$, gab; sowie *β-Sulfaminhemellithylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, CH_{3[3]}, SO_2NH_{2[5]})$, welche sternförmig vereinigte, mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 174° bildete und ein *Baryumsalz*, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba . 4H_2O$, lieferte. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° entstanden aus diesen Aminsäuren *α-* und *β-Sulfohemellithylsäure*, von welchen die erstere durch weitere Spaltung bei 180 bis 190° in die oben erwähnte Hemellithylsäure überging, während die zweite hierbei gleichzeitig Kohlensäure verlor, so dafs statt der erwarteten isomeren Monocarbonsäure m-Xylol resultirte. Aus den beiden Sulfaminsäuren wurden vermittelst der Kalischmelze zwei *Oxyhemellithylsäuren* erhalten, von welchen nur festgestellt werden konnte, dafs sie mit Eisenchlorid hellbraune Fällungen, jedoch keine violette oder blaue Färbung erzeugten. — Jacobsen theilte bei dieser Gelegenheit noch mit, dafs J. Drofsbach aus dem *o-Xylol* durch anhaltendes Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure auf über 100° *Di-* und *Trinitro-o-xylol* dargestellt habe, ersteres in Nadeln vom Schmelzpunkt 71°, letzteres in bei 178° schmelzenden Schuppen.

Derselbe[1]) stellte *Aethylxylole* aus dem direct zu erhaltenden Brom-m-xylol, sowie dem Brom-o- und -p-xylol nach der Fittig'schen Methode dar. Eine nähere Kenntnifs dieser Kohlenwasserstoffe war Ihm mit Rücksicht auf Seine Untersuchung der zwischen 170 und 200° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls[2]) erwünscht; die Vergleichung namentlich der von den synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen derivirenden Sulfamide mit den ent-

[1]) Ber. 1886, 2515. — [2]) Vgl. S. 595.

sprechenden, aus Theeröl gewonnenen Verbindungen führte indessen nicht zum Nachweis eines Aethylxylols in letzterem. — *Aethyl-m-xylol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, C_2H_{5[4]})$ [1]), kochte bei 184 bis 186° und blieb bei —15° noch flüssig. Die anfangs ölförmig sich ausscheidende, dann krystallinisch erstarrende *Aethyl-m-xylolmonosulfosäure* lieferte ein *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 2H_2O$, in Blättchen, ein *Natriumsalz*, $C_{10}H_{13}SO_3Na . 2H_2O$, in mikroskopischen Prismen; das *Sulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, schofs aus starkem Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 148° an. — Das *Aethyl-p-xylol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_2H_{5[2]}, CH_{3[4]})$, besafs ziemlich den gleichen Siedepunkt, 185°, und konnte ebenfalls nicht zum Erstarren gebracht werden. Die *Aethyl-p-xylolmonosulfosäure* bildete grofse, rhombische Blätter; ihr *Baryumsalz* krystallisirte wasserfrei, während das *Natriumsalz* nach der Formel $C_{10}H_{13}SO_3Na . H_2O$ zusammengesetzt war. Das *Sulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, wurde aus starkem Alkohol in derben Krystallen, aus sehr verdünntem in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 117° erhalten. Aufserdem wurden noch das *Trinitroäthyl-p-xylol*, welches bei 129° schmolz, sowie ein bei 91° schmelzendes *(Di-?)Bromderivat* dieses Kohlenwasserstoffes dargestellt. — Ueber die Eigenschaften des freien *Aethyl-o-xylols* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, C_2H_{5[4]})$, wurden keine Angaben gemacht [2]). Die *Aethyl-o-xylol(mono?)sulfosäure* krystallisirte in grofsen Tafeln, das entsprechende *Sulfamid* aus starkem Alkohol in Prismen, aus mäfsig warmem, verdünntem Weingeist in feinen Nadeln; es schmolz bei 126°.

Derselbe [3]) berichtete über sehr bemerkenswerthe Umwandlungen des *Durols*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, CH_{3[5]})$, in einerseits *Hexamethylbenzol* und *Pseudocumol*, andererseits das dritte, bis dahin noch unbekannte Tetramethylbenzol, das *Prehnitol* [4]). Diese Umwandlungen erleidet der genannte Kohlenwasserstoff in Gestalt der *Durolmonosulfosäure*. Letztere, von Jacobsen und

---

[1]) Ernst und Fittig, JB. f. 1865, 556. — [2]) Siehe übrigens Armstrong und Miller, Dimethyläthylbenzol, JB. f. 1883, 997. — [3]) Ber. 1886, 1209. — [4]) Vgl. auch Kelbe und Pathe, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

Schnapauff[1]) mittelst Sulfurylchlorhydrins erhalten, kann mit concentrirter Schwefelsäure nur in der Art bereitet werden, dafs man 10 Thle. von dieser mit 1 Thl. gepulverten Durols bei 15 bis 20° nicht länger als 6 bis 10 Stunden in Berührung läfst. Etwa drei Viertel des angewandten Kohlenwasserstoffs bleiben dabei unverändert; die Durolmonosulfosäure wird aus der schwefelsauren Lösung durch Eintragen von Eisstückchen krystallinisch abgeschieden. Vermischt man die reine Säure oder deren Natriumsalz mit concentrirter Schwefelsäure, so wird alsbald der gröfste Theil des Durols wieder abgespalten; es treten hier offenbar eigenthümliche Gleichgewichtsverhältnisse ins Spiel. Läfst man aber die Schwefelsäure vier bis acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur oder während drei bis fünf Stunden bei 100° einwirken, so bleibt schliefslich nur wenig ungelöst: dies ist dann aber nicht mehr Durol, sondern *Hexamethylbenzol*, welches durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 166° schmelzenden Krystallen gewonnen wurde; der Siedepunkt lag bei 264 bis 265°. Das Gelöste andererseits ist dann ebenso wenig noch Durolsulfosäure; es haben sich vielmehr drei neue Sulfosäuren gebildet, welche in Form ihrer Amide getrennt werden können. Das an Menge vorwiegende, bei 187° schmelzende *Sulfamid* giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170 bis 180° das sogleich näher zu beschreibende *Prehnitol*. Die beiden anderen *Sulfamide*, mit den Schmelzpunkten 170 bis 172° und 110 bis 116°, leiten sich von den beiden bis dahin noch nicht bekannten *Monosulfosäuren* des *Pseudocumols* ab[2]). In rauchender Schwefelsäure löst sich Durol zu *Duroldisulfosäure* auf, welche Umwandlungen, wie sie an der Monosulfosäure beobachtet wurden, nicht erleidet; daher stehen auch die Resultate von K. E. Schulze[3]) mit denen der vorliegenden Arbeit nicht im Widerspruch. — Das *Prehnitol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, siedet bei 204°; in der Kälte erstarrt es zu einer grofskrystallinischen Masse, welche bei — 4° wieder schmilzt. *Dibromprehnitol*, $C_{10}H_{12}Br_2$, wurde bei der

---

[1]) JB. f. 1885, 687; vgl. dazu die Abhandlung von Markownikoff, diesen Bericht S. 586. — [2]) Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [3]) JB. f. 1885, 687.

Krystallisation aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 210°, *Dinitroprehnitol*, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$, aus Alkohol in gelblichweifsen Prismen vom Schmelzpunkt 178° erhalten. Der neue Kohlenwasserstoff löst sich in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure leicht zu *Prehnitolmonosulfosäure*, $C_{10}H_{13}(SO_3H)$, auf, welche in wasserhaltigen Nädelchen auskrystallisirt. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$, bildet wasserfreie Krystallkrusten, das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{13}SO_3Na . H_2O$, kleine Tafeln. Das *Amid* wurde bereits erwähnt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 und 4 Vol. Wasser) geht das Prehnitol in *Prehnitylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]})$, über, welche aus Alkohol in Prismen mit dem Schmelzpunkt 167,5° anschiefst. Ihr *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 4(?)H_2O$, giebt, mit Kalk destillirt, *Hemellithol* [1]). — Es wurde auch noch das *Pentamethylbenzol* auf sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure geprüft. Dasselbe wird davon schon bei gewöhnlicher Temperatur in noch kürzerer Zeit als Durol umgewandelt: die Producte waren *Isodurol* und ein bei 165° schmelzender, schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher, nach der Analyse zu schliefsen, möglicherweise *Octomethylanthracen* sein könnte. Angesichts der eigenthümlichen Wirkungsweise der Schwefelsäure in den beschriebenen Fällen, welche sich theils in Ab- und Aufbau, theils in Umlagerung documentirt, wird man, wie Jacobsen bemerkt, unwillkürlich an diejenige des Aluminiumchlorids erinnert.

O. Widman und J. A. Bladin [2]) erhielten bei der Oxydation von *Cymol* mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung *Oxyisopropylbenzoësäure* in Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° [3]). Die Oxydation verläuft also in alkalischer Lösung anders als in saurer, was übrigens auch schon aus den Resultaten anderer Forscher hervorgeht [4]). — Durch Behandeln des Cymols mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure gelang es Ihnen nicht, das flüssige o-Nitrocymol von Fittica [5]) und Landolph [6]) zu

---

[1]) Vgl. oben S. 595 f. — [2]) Ber. 1886, 583. — [3]) Vgl. auch Remsen, diesen Bericht S. 591. — [4]) Vgl. den folgenden Artikel. — [5]) JB. f. 1873, 363. — [6]) Daselbst 368.

winnen; es resultirte dafür im ersteren Falle das von ichaëlis[1]) und jüngst auch von Claus[2]) beschriebene *p-Tolyl-thylketon*, $CH_3-C_6H_4-CO-CH_3$, als eine bei 222,5 bis 224° dende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Schmelz-nkt des *Dibromtolylmethylketons*, $C_9H_8Br_2O$, wurde, in naher bereinstimmung mit Ersterem, bei 99° gefunden. *Tolylmethyl-etoxim*, $CH_3-C_6H_4-C(NOH)-CH_3$, bildete bei 88° schmelzende, rze Krystalle, das entsprechende *Phenylhydrazid*, $CH_3-C_6H_4-$ $N_2H-C_6H_5)-CH_3$, bei 97° schmelzende, farblose Prismen, welche h beim Liegen an der Luft zersetzten.

O. Widman[3]) stellte für die Umlagerungen der in den *ymol*- und *Cuminverbindungen* vorhandenen *Propyl*- resp. *Iso-opyl*gruppe die Regel auf, dafs Methyl, in Parastellung zu eser Gruppe befindlich, zur Bildung von normalem Propyl, rboxyl in der nämlichen Stellung dagegen zur Bildung von opropyl prädisponire. Er begründete diesen Satz, wie folgt: opropyl lagert sich zu normalem Propyl um bei der Reduction s Cuminalkohols zu Cymol, nach Kraut[4]); bei der Umwand-ng von Cumylchlorid in Cymol nach Paternò und Spica[5]); wie bei der Reduction des Nitrocymylenchlorids[6]) zu Cymidin, ach Seinen eigenen Versuchen[7]). In diesen Reactionen wird, ie ersichtlich, gleichzeitig Methyl gebildet. Normales Propyl gert sich andererseits in Isopropyl um bei der Oxydation des ymols zu Cuminsäure im Thierkörper, nach Nencki und iegler[8]) — oder durch Schütteln mit Natronlauge und atmo-phärischem Sauerstoff, nach Radziszewski[9]); bei der Oxydation on Cymol zu Oxyisopropylbenzoësäure mit Kaliumpermanganat[10]); ei der analogen Umwandlung der Cymolsulfosäure in Oxyiso-

---

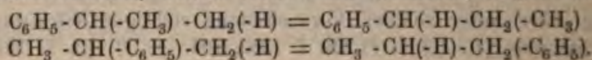
[1]) und Gleichmann, JB. f. 1882, 766. — [2]) Dieser JB.: Ketone. — [3]) Ber. 1886, 251. — [4]) JB. f. 1878, 534; bestätigt von Jacobsen, n der JB. f. 1879, 370 besprochenen Arbeit. — [5]) Daselbst 369. — [6]) Diese Verbindung wäre unter solcher Voraussetzung richtiger *Nitroisocymylen-chlorid* zu nennen. (*C. L.*) — [7]) JB. f. 1882, 704. — [8]) JB. f. 1872, 823; bestätigt durch v. Gerichten, vgl. Dessen im JB. f. 1878, 420 besprochene Abhandlung; ferner durch Jacobsen, JB. f. 1879, 979. — [9]) Nach der Mittheilung von Nencki; vgl. Dessen im JB. f. 1881, 1033 erwähnte Ab-handlung. — [10]) Vgl. das vorstehende Referat.

propylsulfobenzoësäure, nach R. Meyer[1]); bei der Oxydation des Thymols, welches nach Widman[2]) normales Propyl enthält, zu m-Oxycuminsäure mittelst der Kalischmelze, nach Barth[3]), sowie bei der entsprechenden Ueberführung des Carvacrols in die von Widman[4]) jetzt auch auf anderem Wege dargestellte o-Oxycuminsäure, nach Jacobsen[5]). In diesen sämmtlichen Reactionen entsteht also zugleich Carboxyl. — Uebrigens scheint auch unter dem Einflusse einer die Parastellung einnehmenden Aldehydgruppe die Umlagerung von Propyl in Isopropyl sich zu vollziehen[6]); denn das Cuminol ist bis jetzt in der Natur nur in Begleitung von Cymol aufgefunden worden, und es dürfte daher die Annahme berechtigt sein, dafs es sich im pflanzlichen Organismus aus diesem gebildet habe.

Nachdem Derselbe[7]) Seine Regel bezüglich der Umlagerungen innerhalb der *Propylgruppe* der *Cymol-* und *Cuminverbindungen*[8]) alsdann dahin erweitert hatte, dafs, wie das Methyl, so auch der Acrylsäurerest CH=CH–COOH die Bildung normalen Propyls begünstige, zeigte Er[9]), dafs auch der Propionsäurerest CH_2–CH_2–COOH aller Wahrscheinlichkeit nach in gleichem Sinne wirke. Von der Perkin'schen[10]) *Cumenylacrylsäure* (*Isopropylzimmtsäure*) ausgehend, gelangte Widman nämlich auf drei verschiedenen Wegen zu einem und demselben *Propylhydrocarbostyril*, $C_3H_7-C_6H_3=[-CH_2-CH_2-CO-NH-]$. Er erhielt letzteres einerseits aus den beiden isomeren o-Amido-

---

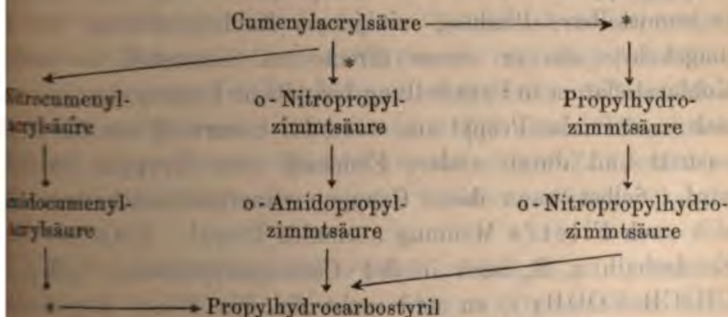
[1]) Vgl. JB. f. 1883, 463; auch Remsen, diesen Bericht S. 590. — [2]) JB. f. 1885, 1274; ferner dieser JB.: Phenole. — [3]) JB. f. 1878, 588, 807. — [4]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — [5]) JB. f. 1878, 810. — [6]) Vgl. Fileti, diesen Bericht, S. 604. — [7]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Widman macht es hier wahrscheinlich, dafs die Atomverschiebung nicht nach der ersten, sondern der zweiten der nachstehenden Gleichungen erfolge, in welchen das Wasserstoffatom und der Kohlenwasserstoffrest, welche ihren Platz wechseln, eingeklammert sind:



$$C_6H_5\text{-}CH(\text{-}CH_3)\text{-}CH_2(\text{-}H) = C_6H_5\text{-}CH(\text{-}H)\text{-}CH_2(\text{-}CH_3)$$
$$CH_3\text{-}CH(\text{-}C_6H_5)\text{-}CH_2(\text{-}H) = CH_3\text{-}CH(\text{-}H)\text{-}CH_2(\text{-}C_6H_5).$$

Es würde sich demnach, genau genommen, nicht um eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe, sondern um eine solche im ganzen Cumol- resp. Cymolcomplex handeln. (*C. L.*) — [8]) Siehe voriges Referat. — [9]) Ber. 1886, 2769. — [10]) JB. f. 1877, 790.

...rivaten, $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NH_{2[3]}, COOH_{[4]})$ [1]), jener Säure, der bei ...6° schmelzenden, eigentlichen Amidocumenylacrylsäure (Amido-...propylzimmtsäure) sowohl als auch der bei 154 bis 155° schmel-...nden Amidonormalpropylzimmtsäure durch Hydrirung mittelst ...triumamalgams in alkalischer Lösung, wobei gleichzeitig Wasser-...spaltung erfolgte. Andererseits erhielt Er es auch, indem Er ...e Cumenylacrylsäure zuerst in die von Perkin [2]) so genannte ...menylpropionsäure, $C_6H_4(C_3H_7, C_2H_4-COOH)$, diese sodann ... das *o-Nitroderivat*, $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NO_{2[3]}, C_2H_4-COOH_{[4]})$, ...rführte und letzteres in ammoniakalischer Lösung mit Ferro-...lfat reducirte. Es mufs nun offenbar in diesen Processen ...weder die Isopropylgruppe zweimal in Normalpropyl, oder die ...male Propylgruppe einmal in Isopropyl sich umgelagert haben. ...Man nimmt auf Grund eines Analogieschlusses das erstere ...; auch glaubt Er, dafs in dem zuletzt skizzirten Processe die ...erschiebung bei der Reduction des Acrylsäurerestes zum ...pionsäurereste stattgefunden habe, die Cumenylpropionsäure ...r als *Propylhydrozimmtsäure* aufzufassen sei. In der folgen-... Uebersicht sind diejenigen Phasen, bei welchen demzufolge ... Umlagerung von Isopropyl in Normalpropyl eintreten würde, ...h einen beigefügten Stern bezeichnet.



... *Propylhydrocarbostyril* bildet bei 134° schmelzende Kry-...lle von tafelartigem oder domatischem Typus, welche nach

---

[1]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — [2]) JB. f. 1877, 791.

H. Bäckström dem rhombischen System angehören und Axenverhältniſs 0,87978:1:1,64451 besitzen. Die *Propylhy zimmtsäure* wurde in Blättern vom Schmelzpunkt 75,5° erhal ihre Darstellung aus der Cumenylacrylsäure geschieht am be durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor; bei wendung von Natriumamalgam resultirten als Nebenproduc etwa 100° schmelzende Nadeln, in welchen vielleicht die *Cumenylpropionsäure* zu erblicken ist. Die *o-Mononitropr hydrozimmtsäure* wurde in bei 99° schmelzenden Krystallen wonnen.

M. Fileti [1]) machte noch auf folgende Fälle von Um rungen bei *Cumin-* und *Cymolderivaten* aufmerksam. Isop lagert sich in normales Propyl um bei der von Ihm [2]) aufg denen Spaltung des Cumináthers in Cuminol und Cymol; males Propyl andererseits in Isopropyl bei der von Ihm Crosa [3]) bewirkten Oxydation des Chlor- und Bromcymols Thymol zu Chlor- und Bromcuminsäure, sowie bei der U führung des Cymols in Cuminaldehyd nach Errera [4]). De diese Atomwanderungen bezüglichen Regel [5]) gab Er die folg Fassung: Die zu einem Kohlenstoffatom, an welches Sauer nicht direct gebunden ist, in Parastellung befindliche nor Propylgruppe wandelt sich in Isopropyl um, sobald Sauer in unmittelbare Bindung mit jenem Kohlenstoffatom tritt; umgekehrt: die zu einem direct mit Sauerstoff verbund Kohlenstoffatom in Parastellung befindliche Isopropylgruppe l sich in normales Propyl um, wenn der Sauerstoff aus der Mo austritt und durch andere Elemente oder Gruppen verdr wird. Selbst wenn diese Gruppen Sauerstoff enthalten, b sich nach Fileti's Meinung normales Propyl. Letzteres n Er deshalb z. B. auch in der *Cumenylacrylsäure*, C_6H_4(C CH=CH-COOH) [5]), an und sucht für das Seiner Regel w sprechende Verhalten der Nitroderivate dieser Säure eine

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 300. — [2]) JB. f. 1884, 955. — [3]) Diese Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — [4]) JB. f. 1883, f. 1884, 538. — [5]) Vgl. das vorhergehende Referat.

klärung in dem besonderen Einflufs der noch hinzugekommenen negativen Gruppe. — Um einen experimentellen Aufschlufs über die Natur der darin vorhandenen Propylgruppe zu erlangen, behandelte Er *Cumylidenchlorid*, $C_6H_4(C_3H_7,CHCl_2)$, *Cumonitril*, $_6H_4(C_3H_7,CN)$, und *Homocuminsäure*, $C_6H_4(C_3H_7,CH_2-COOH)$, owie *Propylphenylglycolsäure*, $C_6H_4[C_3H_7,CH(OH)-COOH]$, und ropylbenzoylameisensäure, $C_6H_4(C_3H_7, CO-COOH)$, — eine bei 06 bis 107° schmelzende, noch näher zu beschreibende Substanz - mit alkalischer Chamäleonlösung. Sämmtliche Verbindungen ferten hierbei *Oxyisopropylbenzoësäure*. Da also die andere itenkette nicht intact blieb, so konnte aus dem Resultiren droxylirten Isopropyls auf die ursprüngliche Structur dieses dicals nicht geschlossen werden. Aus Thymol erhaltenes *Brom-nol*, $C_6H_4(C_3H_{7[1]},Br_{[2]},CH_{3[4]})$ [1]), war mittelst Kaliumpermanga-ts nicht zu oxydiren.

O. Widman [2]) kam in einer Discussion der von Fileti [3]) fgestellten Regel zu dem Resultat, dafs dieselbe zu einem Theil Widerspruch mit den Thatsachen, zu einem anderen Theil nigstens unbewiesen sei — letzteres, was z. B. die Voraus-tzung von Isopropyl im Cuminalkohol anbetreffe [4]).

M. Fileti [5]) entgegnete darauf, dafs Er einerseits Seine egel in der allgemeinen Form, in welcher Er sie gegeben, en nur im Sinne einer Hypothese betrachtet wissen wolle; ifs andererseits auch die von Widman vorgetragenen Sätze it den Ergebnissen des Experiments nicht immer in absoluter ebereinstimmung seien. — Er erinnerte bei dieser Gelegenheit ran, dafs Er [6]) die von Widman [7]) vor einiger Zeit beschrie-ene Acet-m-amidocuminsäure bereits früher als Dieser erhalten abe.

E. A. v. Schweinitz [8]) stellte *Octylbenzol*, $C_{14}H_{22}$, dar, welches s dahin nur in Gestalt einiger von Beran [9]) gewonnener Deri-

---

[1]) Siehe vorige Seite. — [2]) Ber. 1886, 2781. — [3]) Siehe das vorangehende ferat. — [4]) Diese Voraussetzung hatte übrigens Widman in der S. 601 edergegebenen Abhandlung selbst ausgesprochen. (*C. L.*) — [5]) Gazz. im. ital. 16, 497. — [6]) JB. f. 1881, 824. — [7]) JB. f. 1883, 1209. — [8]) Ber. 86, 640. — [9]) JB. f. 1885, 918.

vate bekannt war. Er bediente sich dabei der Fittig's Methode, indem Er Natrium auf eine mit dem doppelten Vol Aether verdünnte Mischung von Brombenzol und normalem (bromid einwirken liefs. Er erhielt es so — und zwar neben höher siedenden *Dioctyl*[1]) — als farbloses Oel von süfslichen schmack und Geruch, welches bei 261 bis 263° (uncorr.) destillirte, bei 0° nicht erstarrte und bei 15° das speci Gewicht 0,849, bezogen auf Wasser von derselben Tempe besafs. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure lieferte da Benzoësäure, jedoch nur in geringer Menge. Durch Sch mit Bromwasser unter schliefslichem kurzem Erwärmen au Wasserbade wurde *Monobromoctylbenzol*, $C_6H_4Br(C_8H_{17})$ schweres, hellgelbes, zwischen 285 und 290° siedendes ur 0° nicht erstarrendes Liquidum, gewonnen; durch Behandel rauchender Schwefelsäure *Octylbenzolmonosulfosäure*. Die Säure war eine syrupöse Flüssigkeit; das *Bleisalz*, $(C_{14}H_{21}S($ $.3H_2O$, bildete mikroskopische, leicht lösliche Nadeln, das *Ba salz*, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba.H_2O$, ebenso wie das *Silbersalz*, $C_{14}H_{21}S$ $.H_2O$, Blättchen.

Auch F. Ahrens[2]) brachte eine Mittheilung über *Octylb* welches Er ebenfalls nach der Fittig'schen Methode darg hatte. Er wandte dabei jedoch Octylchlorid an und fügt Aether erst nach vollendeter Reaction behufs Aufnahme de bildeten Kohlenwasserstoffs hinzu. Die Eigenschaften de wonnenen Octylbenzols fand Er wesentlich so, wie sie v. Sch nitz beschrieben hatte. Es bildete ein farbloses, ange riechendes, süfslich und zugleich brennend schmeckende vom specifischen Gewicht 0,852 bei 14°, siedete bei 262 bis (uncorr.) und erstarrte bei — 7° krystallinisch. Als Nebenpr wurde nur etwas Benzol, kein Dioctyl beobachtet. Bei der dation mit Chromsäuremischung oder besser Kaliumperman resultirte gleichfalls nur Benzoësäure. Das *Monochloroctyll* $C_6H_4Cl(C_8H_{17})$, wurde unter Mitwirkung von wenig Jod und

---

[1]) Vgl. diesen JB. S. 570, woselbst auch eine der vorliegenden angehängte Bemerkung über *Dicctyl* erwähnt ist. — [2]) Ber. 1886, 2

Erwärmung, in nicht ganz reinem Zustande, als bei etwa 270 bis 275° überdestillirendes Oel gewonnen. Das analog bereitete *Monobromoctylbenzol*, $C_6H_4Br(C_8H_{17})$, blieb bei —10° noch flüssig und siedete, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des oben genannten Chemikers, bei 285 bis 287°. Die ungewohnt geringe Siedepunktsdifferenz zwischen dem Chlor- und dem Bromderivat veranlaſste Ahrens zu der Vermuthung, daſs möglicherweise die Halogene eine verschiedene Stellung gegenüber dem Octyl im Benzolkern einnehmen könnten[1]. Das vermittelst Quecksilberoxyds dargestellte *Monojodoctylbenzol*, $C_6H_4J(C_8H_{17})$, konnte bei —4° zum Erstarren gebracht, dagegen nicht unzersetzt destillirt werden. Eigenthümlich verhielt sich das Octylbenzol beim Nitriren. In Berührung mit rauchender Salpetersäure gab es zunächst Krystalle von *m-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[3]})$, welches durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol, besser durch Sublimation, in langen, nur einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 124° erhalten wurde. Beim Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade schied sich dann neben weiteren Antheilen des Metaderivates *p-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[4]})$, aus, welches beim Erhitzen erst nach jenem, und zwar in kleinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 204° sublimirte. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure bei erhöhter Temperatur lösten sich diese Nitroverbindungen unter Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren wieder auf. Aus der schlieſslich erhaltenen, klaren Flüssigkeit fällte Wasser dann *o-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[2]})$, als schweres, gelbes Oel aus. Letzteres war das hauptsächlichste Product der Nitrirung. *Dinitrooctylbenzol*, $C_6H_3[C_8H_{17}, (NO_2)_2]$, wurde zufällig erhalten, als eine noch mit Salpetersäure durchtränkte Probe des m-Mononitroderivates mit Aether, danach mit Wasser übergossen wurde. Dasselbe fiel aus heiſsem Alkohol in Form einer verfilzten, gelben Krystallmasse nieder; es war sublimirbar und schmolz bei 226°. Ein Versuch, die Stellung der

[1] Hierbei muſs indessen berücksichtigt werden, daſs auch zwischen dem Chlorid und dem Kohlenwasserstoff selbst kein groſser Unterschied bezüglich des Siedepunktes besteht. (*C. L.*)

zweiten Nitrogruppe zu ermitteln, war erfolglos [1]). Beim Beha des o-Nitrooctylbenzols mit Zinn und Salzsäure wurde d *Amidooctylbenzol* in Gestalt des, weifse, seidenglänzende N bildenden *Zinndoppelsalzes*, $[C_{14}H_{21}(NH_2).HCl]_2.SnCl_4$, gewo Das *Chlorhydrat* krystallisirte aus Aether in weifsen Blät während die wässerige Lösung nur einen rothen Rück hinterliefs.

F. Krafft [2]) beschrieb einige *hochmolekulare aroma Kohlenwasserstoffe* und *Ketone*. Das unter Seiner Leitung Th. Steinmann untersuchte *Hexadecyl-* oder *Cetyll* $C_6H_5(C_{16}H_{33})$, eine gut krystallisirende, bei 27° schmelzend unter einem Druck von 15 mm bei 230° siedende Verbin war von Diesem aus Jodbenzol, Cetyljodid und Natrium gestellt. Mit rauchender Schwefelsäure gab es *Cetylbenzol sulfosäure*, deren schwer lösliches *Natriumsalz*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})S$ in der Kalischmelze bei 250° das schön krystallisirte *Cetylp* $C_6H_4(C_{16}H_{33})OH$, lieferte; dieses besafs weder Geruch noc schmack, schmolz bei 77,5° und siedete unter 16 mm Druc 260 bis 261°. *Mononitrocetylbenzol*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})NO_2$, ein kr linisches Pulver vom ungefähren Schmelzpunkt 35 bis 36°, durch Zinn und Salzsäure in *Amidocetylbenzol*, $C_6H_4(C_{16}H_{33}$ übergeführt, eine bei circa 53° schmelzende und unter 1 Druck bei 254 bis 255° überdestillirende Base, deren *P doppelsalz*, $[C_6H_4(C_{16}H_{33})NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, in Aether und sta Weingeist ziemlich löslich war. — *Octadecylbenzol*, $C_6H_5(C_1$ war analog mittelst *Octadecyljodid*, $C_{18}H_{37}J$, letzteres, mit Schmelzpunkt 33,5°, durch Einleiten von Jodwasserstoff in eben geschmolzenen Alkohol dargestellt worden [3]). Das Octad benzol wurde durch Fällen der ätherischen Lösung mit W geist, je nach der Concentration entweder zunächst ölförmig, direct in silberglänzenden Blättchen erhalten; unter 15 mm D siedete es bei 249°; der Schmelzpunkt lag bei 36°. Beim Erst

[1]) Die Behauptung, dafs *zwei* Dinitroverbindungen sich von de Mononitrooctylbenzol nach der Theorie ableiten liefsen, beruht wahrs lich auf einem Schreib- oder Druckfehler. — [2]) Ber. 1886, 2982. — [3] diesen JB. S. 569.

scheint vorübergehend eine labide, 4 bis 5° niedriger schmelzende Modification zu entstehen, eine Erscheinung, welche in ähnlicher Weise auch beim Cetylbenzol beobachtet wurde. Mit Brom reagirte der neue Kohlenwasserstoff lebhaft; mit rauchender Schwefelsäure gab er eine *Octadecylbenzolmonosulfosäure*, deren *Natriumsalz*, $C_6H_4(C_{18}H_{37})SO_3Na$, blätterig krystallisirte und in der Kalischmelze *Octadecylphenol*, $C_6H_4(C_{18}H_{37})OH$, erzeugte. Dieses bildete Blätter, welche bei 84° schmolzen und dann unter 15 mm Druck bei 277° siedeten. *Das farblose *Mononitrooctadecylbenzol*, mit dem approximativen Schmelzpunkt 48°, ging bei der Reduction in *Amidooctadecylbenzol* über. Diese Base schmolz bei etwa 61° und kochte unter 15 mm bei 274°. — Durch Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Palmitylchlorid in 2 Thln. Benzol mit 1½ Thln. Aluminiumchlorid stellte Krafft das *Pentadecylphenylketon*, $C_6H_5-CO-C_{15}H_{31}$, dar. Dasselbe krystallisirte aus heifsem Alkohol in grofsen Blättern; der Schmelzpunkt lag bei 59°, der Siedepunkt unter 15 mm bei 250,5 bis 251°. Mit Chromsäuremischung wurde es zu Benzoësäure und *Pentadecylsäure* [1]) oxydirt. — Analog bereitete auf Seine Veranlassung V. Auger, von Dem auch die Untersuchung der noch zu erwähnenden Oenanthylidenderivate herrührt, aus Benzol und *Heptoylchlorid* [2]) — dem unter gewöhnlichem Druck bei 145°, unter einem solchen von 23 mm bei 77° siedenden Chloride der Oenanthsäure — das *Hexylphenylketon*, $C_6H_5-CO-C_6H_{13}$. Dieses schmolz bei 17°, kochte unter 15 mm bei 155° und gab ein *Ketoxim*, $C_6H_5-C(NOH)-C_6H_{13}$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Durch Condensation von Heptoylchlorid und Dimethylanilin mit Chlorzink erhielt Derselbe neben einer anderen *Base* vom Schmelzpunkt 72,5° das *Hexyldimethylamidophenylketon*, $(CH_3)_2NC_6H_4-CO-C_6H_{13}$, welches bei 48,5° schmolz und unter 20 mm bei 190° kochte. Es bildete ein durch viel Wasser zerfallendes *Hydrochlorid*, sowie ein in Blättchen vom Schmelzpunkt 99,5° krystallisirendes *Ketoxim*, $(CH_3)_2NC_6H_4-C(NOH)-C_6H_{13}$. — Aus 1 Thl. *Oenanthylidenchlorid* [3]) — welches unter 15 mm bei

---

[1]) JB. f. 1879, 673. — [2]) Vgl. Cahours, Compt. rend. 25, 724. (Im JB. f. 1847 u. 1848, 363 nicht mit angeführt. — [3]) Limpricht, JB. f. 1857, 465.

65 bis 67° siedete —, 4 Thln. Benzol und 0,2 Thln. Aluminiumchlorid wurde das *Hexyldiphenylmethan* oder *Diphenylheptan*, $(C_6H_5)_2CH(C_6H_{13})$, gewonnen, ein bei 14° schmelzender, unter 10 mm bei 186°, unter 15 mm bei 193° überdestillirender Kohlenwasserstoff, welcher weiterhin in das *Dinitroderivat*, $(C_6H_4NO_2)_2CH(C_6H_{13})$, das *Diamidoderivat*, $(C_6H_4NH_2)_2CH(C_6H_{13})$, und das *Tetramethyldiamidoderivat*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH(C_6H_{13})$, übergeführt wurde. Letzteres, bei 59,5° schmelzend, unter 15 mm Druck bei 275° siedend, läfst sich einfacher durch directe Condensation von Oenanthol und Dimethylanilin mit Chlorzink bereiten. Das *Platindoppelsalz* dieser Tetramethylbase, $C_{21}H_{34}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildete einen gelben, krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Wenn zu dem Gemisch von Benzol und Oenanthylidenchlorid mehr Aluminiumchlorid, als angegeben, hinzugefügt wird, so wirkt dasselbe zugleich spaltend, und es resultirt hauptsächlich *Heptylbenzol* (*Phenylheptan*), $C_6H_5-C_7H_{15}$, welches unter 10 mm bei 108 bis 110° destillirt.

G. Bouchardat und J. Lafont [1]) bewirkten eine Isomerisation des *Terpentinöls* (*Terebenthens*) [2]), indem Sie zu einer Mischung von 1200 g desselben mit dem gleichen Volumen Eisessig nach und nach 880 g Chromsäure, ebenfalls in eisessigsaurer Lösung, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung hinzugaben. Dabei erlitt nur ein geringer Antheil eine Oxydation. Es wurde nun unter einem auf 4 cm verminderten Druck abdestillirt, das Destillat zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser sowie mit Alkalilauge behandelt und dann fractionirt. Derart wurden hauptsächlich zwei Producte abgeschieden. Das eine, in der Menge von 490 g bei 155 bis 156°, unter normalem Druck, übergehend, bestand aus einem Gemisch von unverändertem Terpentinöl und *Camphen*; es lieferte ein *Monohydrochlorid*, dessen specifisches Drehungsvermögen in alkoholisch-ätherischer Lösung zu — 22,5° bestimmt wurde, während über den Schmelzpunkt nichts angegeben ist. Das andere Product, dessen Gewicht 130 g

---

[1]) Compt. rend. 102, 50; Bull. soc. chim. [2] 45, 167. — [2]) *Pinen* nach der Nomenclatur von Wallach, JB. f. 1885, 698.

trug, destillirte bei 174 bis 178°; es enthielt aufser etwas *Cymol*, sowie Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen, ein neues Terpen: das *linksdrehende Terpilen*[1]). Dasselbe ähnelte sehr dem Citren[2]), lieferte namentlich, wie dieses, ein *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2HCl$, vom Schmelzpunkt 47°, dessen Lösung optisch inactiv war. Das Terpilen unterschied sich aber von dem genannten Kohlenwasserstoff durch sein physikalisches Verhalten: $[\alpha]_D$ war ungefähr —65°, während diese Gröfse beim *Citren* zu +104,9° bestimmt wurde.

Dieselben[3]) untersuchten ferner auch das Verhalten des *Terpentinöls* gegen *Eisessig* allein[4]). Eine Lösung von 1 Volumtheil des ersteren in 3 Volumtheilen des letzteren wurde in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur während sechs Monaten sich selbst überlassen. Danach wurde zur Fortnahme der Essigsäure mit Wasser und Alkalicarbonat behandelt und fractionirt, erst unter normalem Druck, bis die Temperatur von 180° erreicht war, von da ab unter einem Druck von kaum 1 cm. Das bei gewöhnlichem Barometerstand Ueberdestillirende bestand zum gröfsten Theil aus unangegriffenem Terpentinöl, welches nur eine Vermehrung des Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ von —39,6° auf —44,95° erfahren hatte und fast zu ³/₄ der angewandten Menge zurückgewonnen wurde, zum kleineren Theil aus *Terpilen*, $C_{10}H_{16}$, identisch mit dem in der vorstehend besprochenen Arbeit erhaltenen; dasselbe siedete bei 175° und zeigte ein specifisches Gewicht von 0,86 bei 0°, ein Drehungsvermögen von —62,15°. Das unter vermindertem Druck Uebergegangene enthielt Additionsproducte des ursprünglichen, sowie des umgewandelten Terpens mit der Essigsäure. Die Fraction von 95 bis 105° war *Terebenthenmonoacetat*, $C_{10}H_{16}.C_2H_4O_2$. Dieses hatte die Dichte 0,9820 bei 0° und nur ein geringes Drehungsvermögen, etwa 1,65°; durch Verseifung lieferte es ein actives *Borneol* (weshalb es auch als *Borneolacetat* bezeichnet werden

[1]) Vgl. JB. f. 1875, 389; auch eine Notiz von Berthelot, JB. f. 1885, 708. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1821. — [3]) Compt. rend. **102**, 318; Bull. soc. chim. [2] **45**, 291. — [4]) Ueber Aehnliches behandelnde Arbeiten derselben Autoren vgl. diesen JB.: Campher und Verwandtes.

könnte). Die Fraction 110 bis 116°, an Menge die vorige wiegend, bestand aus *Terpilenmonoacetat*, $C_{10}H_{16}.C_2H_4O_2$. specifische Gewicht desselben war 0,9827, $[\alpha]_D = -58,4°$. D Chlorwasserstoff wurde es in das bei 46 bis 48° schmelz *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2HCl$, übergeführt. Möglicherweise steht hierbei zunächst durch Addition eines Moleküls C wasserstoff eine intermediäre Verbindung, ein Chloracetin. Terpilenmonoacetat würde sich sonach als ungesättigte Verbind als Derivat eines „bivalenten“ Terpens, wie Bouchardat Lafont sich ausdrücken, erweisen. Das andere Acetat, e „monovalenten“ Terpen entsprechend, zeigt solches Verh nicht.

In nahem Zusammenhang mit dieser Arbeit steht dieje von Lextreit[1]) über das Verhalten der *Terpene* gegen *Pik säure*. In der Kälte scheint zwischen letzterer und dem *Te tinöl* keine Reaction stattzufinden; erhitzt man aber einige Mi zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten eine gelbe M aus, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol farb Blätter giebt; diese stellen das *Terebenthenpikrat*, C_{16} $C_6H_3(NO_2)_3O$, vor. Dasselbe löste sich auch in Aether, aber in Wasser. Mit Kali in alkoholischer Lösung ging es Verbindung vom Aussehen der Platinocyanüre ein. Beim Ko mit wässeriger Kalilauge wurde es verseift und gab ein Subl von *Borneol*, $C_{10}H_{18}O$. Letzteres schmolz bei 199 bis 200° siedete bei 211°, in diesen Constanten dem natürlichen Bor gleichend, von welchem es sich nur durch das entgegenges Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = -37°$, unterschied; mit Chlorwa stoff bildete es, wie jenes, eine durch kochendes Wasser l zersetzliche Verbindung. Durch Salpetersäure wurde das Bor zu einem *Campher*, $C_{10}H_{16}O$, oxydirt, welcher wiederum mit gewöhnlichen Schmelz- und Siedepunkt gemein, aber ein Drehu vermögen, $[\alpha]_D = -31° 2'$, hatte. — Die Pikrinsäure wirkt übri zu gleicher Zeit auf das *Terebenthen* auch isomerisirend der solchergestalt umgewandelte Kohlenwasserstoff giebt

---

[1]) Compt. rend. **102**, 555.

Pikrat mehr, und ebenso wenig thun dies das *Tereben* und *Camphen*. Aus *Thymen* dagegen wurden Verbindungen erten, welche sich mit denjenigen aus Terebenthen durchaus ntisch erwiesen.

L. Pesci[1]) gab eine Zusammenstellung Seiner Arbeiten[2]) r das *Phellandren*[3]).

Im Anschluſs an letztere lieſsen Derselbe und C. Bettelli[4]) ch auf französisches *Terpentinöl* vom Siedepunkt 156 bis 158° d dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -37{,}92^0$ salpetrige Säure wirken. Sie verfuhren dabei so, daſs Sie zu einem gut durchschüttelten Gemisch von 100 Thln. des Kohlenwasserstoffs und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (aus 145 Thln. concentrirter ure und 400 Thln. Wasser bereitet) 135 Thle. Kaliumnitrit in procentiger Lösung tropfenweise und unter Abkühlung hinzugten und dann mit viel Wasser verdünnten. Es resultirte ein vengrünes Oel, welches noch viel des Ausgangsmaterials entlt und selbst bei — 18° keine feste Verbindung ausschied. sselbe wurde nun mit verdünntem Ammoniak behandelt. Danach fs sich durch Ausschütteln mit Aether und nachfolgende stillation im Wasserdampfstrom, wobei zuerst unangegriffenes rpentinöl überging, *Mononitroterebenthen*, $C_{10}H_{15}NO_2$, gewinnen. ieses stellte ein gelbes, pfefferminzähnlich riechendes Oel vor, lches im Wasser untersank, für sich auch unter vermindertem ruck nicht destillirbar war und stark nach links drehte. Aus der nmoniakalischen Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Salzsäure ne der betreffenden, complicirt zusammengesetzten Verbindung s Phellandren etwa entsprechende Säure nicht ausgefällt. Das itroterebenthen wurde mittelst Zinkstaubs und Eisessig zu *Monomidoterebenthen*, $C_{10}H_{15}(NH_2)$, reducirt, einem farblosen, leichten iquidum von unangenehmem Geruch, welches unter 9 bis 13 mm ei 94 bis 97°, unter 17 bis 23 mm bei 99 bis 103°, unter 40 mm bei 117°, unter 755 mm bei 197 bis 200° siedete, in letzterem

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 225. — [2]) JB. f. 1883, 1424; f. 1884, 547; f. 1885, 698. — [3]) Ueber das *ätherische Oel von Phellandrium aquaticum* ist auch eine Dissertation von C. Bauer, Freiburg 1885, erschienen. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 337; Ann. chim. farm. [4] 4, 145.

Falle unter geringer Zersetzung. In Wasser löste diese Base sich wenig, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.; sie reagirte stark alkalisch. Ihr *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}N.HCl$, dessen Lösung linksdrehend war, krystallisirte in rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Tafeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$, welches durch kaltes Wasser nicht gelöst, durch kochendes zersetzt wurde, in sechsseitigen Platten; das *Oxalat* in schwer löslichen Blättchen. Das *Sulfat* bildete eine gelatinöse, zerfliefsliche Masse. Die Base besitzt nach Versuchen von P. Albertoni schon in geringen Dosen eine ausgesprochene physiologische Wirkung, namentlich auf die Nervencentren. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gab sie *Trimethylterebenthylammoniumjodid*, $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3J$, eine in rectangulären Blättchen krystallisirende Verbindung, welche weiterhin einerseits in das, zerfliefsliche Nädelchen bildende *Chlorid* und das, in fast unlöslichen Krystallkörnern ausfallende *Platindoppelsalz*, $[C_{10}H_{15}N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$, andererseits in das freie *Trimethylterebenthylammoniumhydroxyd* übergeführt wurde. Die mit stark basischen Eigenschaften begabte Lösung dieses letzteren hinterliefs beim Verdunsten in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre einen Rückstand zerfliefslicher Nadeln. — Aus dem durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Terebenthen erhaltenen grünen Oele, aus welchem ein Additionsproduct nicht hatte isolirt werden können, liefs sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure ein dem entsprechenden Phellandrenderivat analoges Diamin ebenso wenig abscheiden.

G. Errera[1]) bemerkte, dafs das *Stilben*, $C_{14}H_{12}$, für welches Kade[2]) als charakteristische Reaction das Eintreten einer rothen Färbung beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid angegeben hatte, an dieser Erscheinung gar nicht activ betheiligt sei, deren Zustandekommen vielmehr durch die Gegenwart von Wasser bei dem Versuche bedingt werde.

H. Griepentrog[3]) berichtete über eine neue Synthese des *Triphenylmethans*, $C_{19}H_{16}$, welches Er, analog wie Baeyer[4]) das

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 325. — [2]) Vgl. Dessen im JB. f. 1879, 391 besprochene Abhandlung; für Stilben ist dort *Toluylen* gesagt. — [3]) Ber. 1886, 1876. — [4]) JB. f. 1874, 415.

asymmetrische Diphenyläthan, durch Condensation von *Benzaldehyd* mit *Benzol* darstellte. Er wandte 80 g des ersteren und 114 g des letzteren, sowie 80 g Chlorzink an und setzte das Gemisch sechs bis acht Stunden lang einer Temperatur von 250 bis 270° aus. Das in geeigneter Weise gereinigte Product lieferte bei der Destillation 10 g Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 92° und etwa 15 g eines mit diesem gegen 360° übergehenden flüssigen *Kohlenwasserstoffs*, dessen genauere Diagnose noch aussteht. — Ähnlich erhielt Er durch Erhitzen von 90 g Benzaldehyd und [illegible] g *Toluol* mit 90 g Chlorzink ein von 360 bis 400° überdestillirendes, ölförmiges Gemisch isomerer *Ditolylphenylmethane*, $C_{21}H_{20}$ [1]), welche noch nicht von einander getrennt werden konnten.

Metamer mit den letztgenannten Kohlenwasserstoffen sind die von W. Hemilian [2]) dargestellten *Diphenylxylylmethane*, $C_{21}H_{20}$. Das Diphenyl-p-xylylmethan hatte Derselbe vor einiger Zeit [3]) durch Condensation von Benzhydrol und p-Xylol mittelst Phosphorsäureanhydrid erhalten; nach der gleichen Methode gewann Er nun auch *Diphenyl-m-* und *-o-xylylmethan*. — Aus m-Xylol bildete sich wenigstens der Hauptsache nach, nur ein einziges *Diphenyl-m-xylylmethan*, welches die Constitution $C_6H_3[CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH(C_6H_5)_{2[4]}]$ besitzt. Dasselbe ging bei der Destillation der mit Wasser und Natronlauge behandelten Reactionsmasse über 360° als hellgelbes Oel über, welches erst nach mehreren Tagen erstarrte. Von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn wurde es leicht aufgenommen. Aus warmen Lösungen fiel es zunächst ölförmig aus; es krystallisirte am leichtesten, wenn die warm gesättigte Eisessiglösung mit dem zweifachen Volumen Aether versetzt und letzterer dann langsam verdunstet wurde. Auf diese Weise wurden ziemlich grofse, sechsseitige Prismen erhalten, welche bei 61,5° schmolzen. Oxydationsmitteln gegenüber verhielt der neue Kohlenwasserstoff sich ähnlich dem isomeren p-Xylylderivat. Bei 15- bis 16stündigem Kochen von je 5 g mit 20 g Kaliumdichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten

---

[1]) Vgl. Thörner und Zincke, JB. f. 1878, 636. — [2]) Ber. 1886, [illegible]1. — [3]) Siehe JB. f. 1883, 562 f.

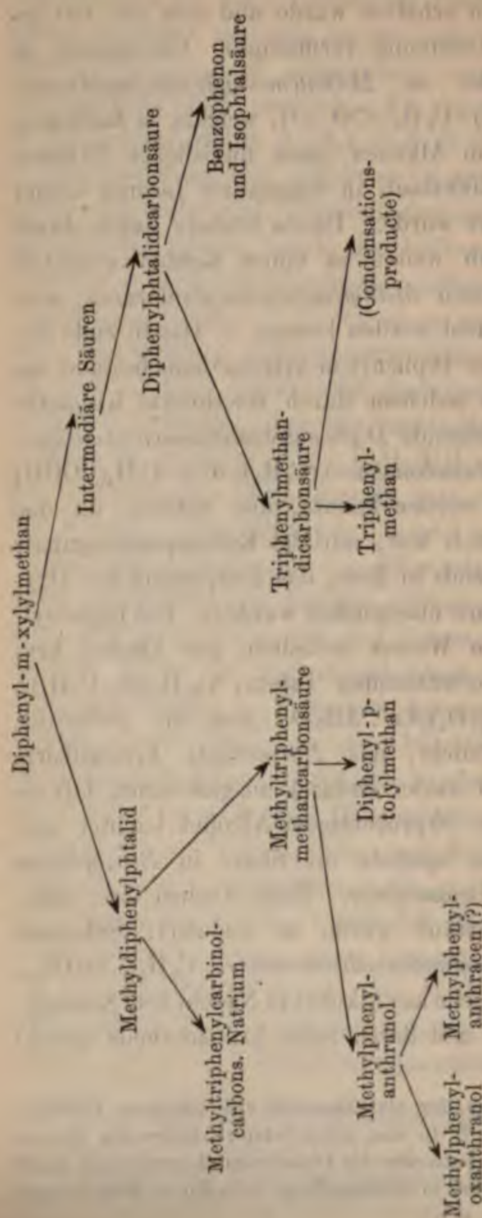
Volumen Wasser verdünnt, lieferte es, wie jenes, ein in Soda lösliches und ein darin unlösliches Product. Letzteres wurde in Aether aufgelöst und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus es in centimeterlangen, oft kreuzförmig verbundenen Prismen vom Schmelzpunkt 147° anschoſs. Es erwies sich als ein isomeres *Methyldiphenylphtalid*, $(C_6H_5)_2=C=[-O-CO-C_6H_3(CH_3)-]$, woraus die Orthostellung der oxydirten Methylgruppe zum Diphenylmethanrest hervorgeht. Durch Kochen mit Natron in concentrirter, alkoholischer Lösung wurde der Lactonring gesprengt unter Bildung von *methyltriphenylcarbinol-o-carbonsaurem Natrium*, $(C_6H_5)_2=C(OH)-C_6H_3(CH_3)-COONa$, einem undeutlich krystallinischen Salz, aus welchem Chlorwasserstoffsäure die Phtalidverbindung regenerirte, nach der mittelst Zinkstaubs in alkalischer Lösung bewirkten Reduction aber die beständige *Methyltriphenylmethancarbonsäure*, $(C_6H_5)_2=CH-C_6H_3(CH_3)-COOH$, fällte. Diese bildete Tafeln vom Schmelzpunkt 203°, ihr zunächst entstandenes *Natriumsalz* seidenglänzende Nadeln. Auch ihr *Baryumsalz*, $(C_{21}H_{17}O_2)Ba . 3H_2O$, und ihr *Silbersalz*, $C_{21}H_{17}O_2Ag$, krystallisirten nadelförmig und theilten, ebenso wie das *Calcium-*, *Magnesium-* und *Kupfersalz*, mit den Salzen der früher beschriebenen isomeren Säure die Eigenthümlichkeit, in Wasser mehr oder weniger unlöslich, in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wandelte die Säure sich wieder rückwärts in das Lacton um. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydrat lieferte sie unter Abspaltung von Kohlensäure das von E. und O. Fischer[1]) entdeckte *Diphenyl-p-tolylmethan*, $C_{20}H_{18} = C_6H_4[CH(C_6H_5)_{2[1]}, CH_{3[4]}]$, vom Schmelzpunkt 71°, womit für die nicht oxydirte Methylgruppe die Parastellung zum Diphenylmethanrest bewiesen ist. Durch Schwefelsäure wurde die Methyltriphenylmethancarbonsäure, analog der entsprechenden Säure aus dem p-Xylyldiphenylmethan, zu einem *Methyl(meso)phenylanthranol*[2]), $(CH_3)C_6H_3=[-C(C_6H_5)-C_6H_4-C(OH)-]$, condensirt, welches, den analytischen

[1]) JB. f. 1878, 479. — [2]) In Gemäſsheit der von Bernthsen (vgl. JB. f. 1885, 936) vorgeschlagenen Nomenclatur.

hlen nach in allerdings nicht ganz reinem Zustande, aus Alkohol gelben Krystallblättchen erhalten wurde und sich bei 150 bis 0° unter gleichzeitiger Bräunung verflüssigte. Chromsäure in isessig oxydirte dasselbe zu *Methyl(meso)phenyloxanthranol*, $(CH_3)C_6H_3=[-C(OH, C_6H_5)-C_6H_4-CO-]$ [1]), welches in farblosen, ei 213° schmelzenden, in Alkalien ganz unlöslichen Prismen rystallisirte und durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung wieder u dem Anthranol reducirt wurde. Dieses letztere wurde durch Destillation mit Zinkstaub weiter zu einem Kohlenwasserstoff educirt, der voraussichtlich *Methyl(meso)phenylanthracen* war, edoch nicht näher untersucht werden konnte. — Das in Soda lösiche Oxydationsproduct des Diphenyl-m-xylylmethans bestand aus inem Säuregemenge, aus welchem durch fractionirte Krystallisation eine bei 228° schmelzende *Diphenylphtalidmonocarbonsäure* (*Triphenylcarbinolanhydrodicarbonsäure*), $(C_6H_5)_2=C=[-C_6H_3(COOH)-CO-O-]$, abgeschieden werden konnte, und welches, da eine weitere Zerlegung unthunlich war, mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung vollends in diese, das Endproduct der Oxydation repräsentirende Säure übergeführt wurde [2]). Die Diphenylphtalidcarbonsäure war in Wasser unlöslich, aus Alkohol krystallisirte sie in leicht verwitternden Tafeln, $C_{21}H_{14}O_4 . C_2H_6O$. Ihr *Calciumsalz*, $(C_{21}H_{13}O_4)_2Ca . 3H_2O$, und ihr *Silbersalz*, $C_{21}H_{13}O_4Ag$, bildeten Nadeln, das *Baryumsalz* krystallisirte schwierig; diese Salze sind wieder dadurch ausgezeichnet, dafs sie sich in Wasser schwer, in 70procentigem Alkohol leichter auflösen. Schmelzendes Kali spaltete die Säure in *Benzophenon* und *Isophtalsäure*, resp. Benzoësäure. Beim Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Zinkstaub wurde sie reducirt; Salzsäure fällte alsdann eine *Triphenylmethandicarbonsäure*, $C_6H_3[COOH_{[1]}, COOH_{[3]}, CH(C_6H_5)_{2[4]}]$, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 278° krystallisirte, und deren Salze gröfstentheils sowohl

---

[1]) Ueber die Constitution der Oxanthranole vgl. übrigens Liebermann, JB. f. 1885, 1654. — [2]) In den diese letztere liefernden Säuren des Gemenges mufste offenbar entweder der Diphenylmethanrest noch nicht hydroxylirt oder das zu diesem in Orthostellung befindliche Methyl noch nicht in Carboxyl verwandelt sein.

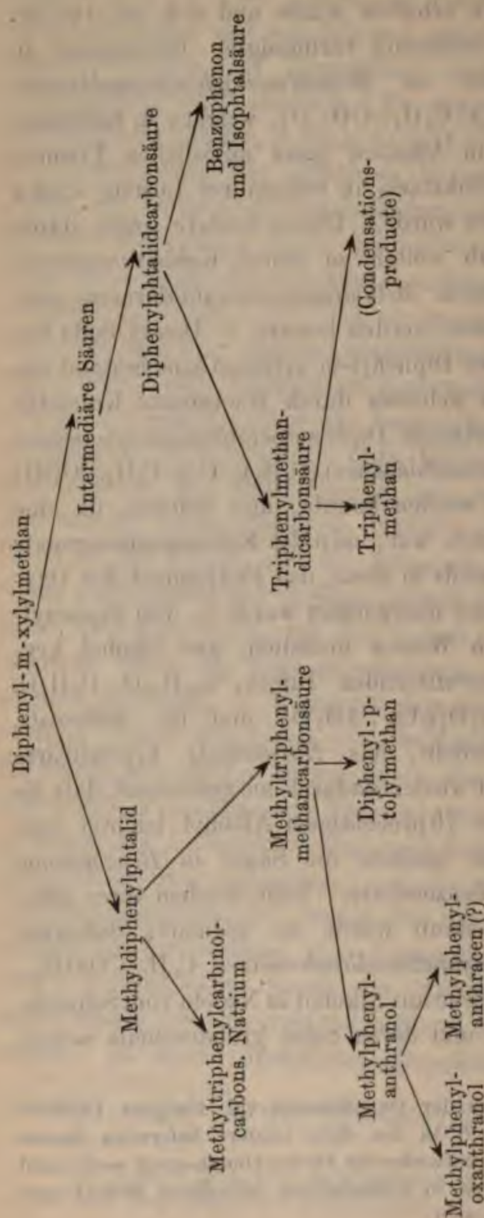


in Wasser s
in Alkohol sc
lich waren. I
ciumsalz, C_{21}
$. 2H_2O$, bildet
skopische N
das wasserfr
ryumsalz eb
Blättchen, da
salz fiel kä
Durch Oxyda
alkalischer Pe
natlösung wu
Säure wiede
wärts in die
säure übergef
der trockener
lation mit üb
sigem Baryu
lieferte sie *T*
methan. Mit S
säure endlich
nicht weiter
suchte Conde
producte. Di
stehende Zu
stellung gie
Uebersicht de
stellten Verbi

Bei der
sation von
und Benzhyd
telst Phosp
anhydrid erh
milian gleic
einheitliches *I*

ylylmethan, $C_{21}H_{20}$, welchem die Structur $C_6H_3[CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, (C_6H_5)_{2[4]}]$ zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirte Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 68,5°; er destillirte einer über 360° gelegenen Temperatur. Die Oxydation le wieder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bewerkligt und das Product mit Sodalösung behandelt, welche nur Theil desselben aufnahm. Da indessen sowohl das Unste wie auch das Gelöste unkrystallisirbar und jedenfalls e einheitlichen Verbindungen waren, so wurde jenes mit deren Oxydationsmischung, dieses mit Kaliumpermanganat weiter lirt, wodurch schliefslich neben etwas *Benzophenon* — das übrigens in geringen Mengen auch bei der Oxydation von henylmethan und dessen anderen Homologen bildet — eine ge Säure resultirte, die *Triphenylcarbinoldicarbonsäure*, $)_2$=C(OH)–$C_6H_3(COOH)_2$. Diese Säure war auch in freier beständig und gab kein Phtalidderivat, wodurch bewiesen dafs in dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff der Dilmethanrest zu den Methylgruppen nicht benachbart liegt. h gehören alle drei Diphenylxylylmethane zu den 1-, 2-, 4-lderivaten [1]): ein neues Argument für die von Körner [2]) Wroblewsky [3]) aufgestellte Regel, der zufolge eine besondere nz zur Bildung dieser sogenannten unsymmetrischen Lageform besteht. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure schied us heifser, wässeriger Lösung zunächst als milchige Trübung andelte sich dann aber bald in ein Aggregat feiner Nadeln Das *Barymsalz*, $C_{21}H_{14}O_5Ba$, und das *Calciumsalz*, $C_{21}H_{14}O_5Ca$, llisirten wasserhaltig; das *Silbersalz* war amorph. Erhitzt lz die Säure bei 178 bis 180° und ging dabei unter Aufmen in das *Anhydrid*, $C_{21}H_{14}O_4$, über. Letzteres löste sich in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Benzol; es te eine amorphe, pellucide Masse, welche sich in höherer ratur zersetzte. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure konnte reducirt werden. Mit einem Ueberschufs von Baryumhydrat

[1]) Sie könnten mithin als *diphenylirte Pseudocumole* betrachtet werden. [2]) Dessen im JB. f. 1875, 299 f. behandelte Arbeit. — [3]) JB. f. 1874,



in Wasser a
in Alkohol sch
lich waren. D
ciumsalz, C_{21} I
. $2H_2O$, bildete
skopische Nä
das wasserfre
ryumsalz eb
Blättchen, das
salz fiel käs
Durch Oxydat
alkalischer Per
natlösung wur
Säure wieder
wärts in die
säure übergefü
der trockenen
lation mit üb
sigem Baryu
lieferte sie *Tr*
methan. Mit S
säure endlich
nicht weiter
suchte Conden
producte. Die
stehende Zus
stellung gieb
Uebersicht de
stellten Verbin

Bei der
sation von
und Benzhydr
telst Phosph
anhydrid erhi
milian gleich
einheitliches *D*

wickelte, das Product in Wasser gegossen und fractionirt. Bei 300 bis 305° ging das *Fluoren* über. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 113° und wurde des Weiteren durch Ueberführung in das *Dibrom-* und das *Tribromderivat* identificirt, von welchen, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben Barbier's[1]), ersteres bei 166°, letzteres bei 161° schmolz. Um 310 bis 320° destillirte das andere, für *Diphenyldiphenylmethan* gehaltene Product, dessen Schmelzpunkt, 161°, von demjenigen des von Weiler[2]) aus Diphenyl und Methylal dargestellten Kohlenwasserstoffs nur um 1° differirte. — Aus *Methylchlorid* und Diphenyl erhielt Adam durch die Aluminiumchlorid-Reaction flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, deren Trennung Ihm noch nicht gelang.

H. E. Armstrong[3]) gab eine summarische Uebersicht der Untersuchungen, welche Er, in Fortsetzung Seiner früheren Arbeiten[4]), über die bei der Bildung von *Naphtalinderivaten* zu beobachtenden *Substitutionsregelmäfsigkeiten* gemeinschaftlich mit F. W. Streatfeild, S. Williamson und W. P. Wynne ausgeführt hatte. Es wird genügen, auf die bezüglichen, ausführlicheren Einzelpublicationen zu verweisen, welche in einem anderen Capitel[5]) dieses Jahresberichtes behandelt sind.

E. Bamberger und M. Philip[6]) untersuchten die Oxydationsproducte des *Pyrens*, $C_{16}H_{10}$. Bezüglich des *Pyrenchinons*, $C_{16}H_8O_2$[7]), wurde zunächst festgestellt, dafs dasselbe kein o- resp. α-Diketon sein könne, da es weder ein Chinoxalinderivat[8]) noch die von Bamberger[9]) aufgefundene Farbreaction gab. In dem zuerst von Hintz[10]) bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäure neben dem Pyrenchinon beobachteten, in Soda löslichen Körper $C_{15}H_6O_4$, welchen dann auch Gold-

---

[1]) JB. f. 1874, 415; f. 1876, 417. — [2]) JB. f. 1874, 449. Die Siedetemperatur wird dort allerdings höher angegeben. — [3]) Chem. News 54, 126 (Vortrag auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Birmingham 1886). — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 429. — [5]) Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [6]) Ber. 1886, 1427. Als Mitarbeiter Bamberger's fungirte anfangs J. Kranzfeld. — [7]) Vgl. JB. f. 1883, 1013. — [8]) Vgl. Körner, JB. f. 1884, 688; Hinsberg, daselbst 1383; auch JB. f. 1885, 1955. — [9]) Daselbst 1958. — [10]) Inauguraldissertation, Strafsburg 1878; vgl. JB. f. 1877, 390.

schmiedt[1]) in Händen hatte, wurde das *Anhydrid* einer neuen zweibasischen Säure, der *Pyrensäure*, $C_{15}H_8O_5$, erkannt. Dasselbe entsteht nämlich aus letzterer äufserst leicht, nicht nur beim Erhitzen auf 120°, sondern auch schon beim Umkrystallisiren aus Eisessig, wobei es in kurzen, glasglänzenden, gelben Prismen erhalten wird. Die Pyrensäure bildet, aus ihren Salzen gefällt, goldgelb flimmernde Blättchen; ihre Dibasicität wurde durch Analysen des *Baryum*- und des *Silbersalzes* festgestellt. Ebenso leicht wie das Anhydrid, lieferte sie auch ein *Imid*, $C_{15}H_7O_3N = C_{13}H_6O(CO)_2NH$, welches sich aus der Lösung der Säure in Ammoniak nach kurzer Zeit schon in der Kälte, sofort aber beim Erwärmen, in messinggelben Flittern abschied. Die Pyrensäure mufste demnach als eine o-Dicarbonsäure angesprochen werden[2]). Das in ihrem Molekül enthaltene fünfte Sauerstoffatom erwies sich ferner als das eines Carbonyls, da durch Wechselwirkung der neutralen Alkalisalzlösung mit chlorwasserstoffsaurem *Phenylhydrazin* und *Hydroxylamin* schön krystallisirte, farbige *Niederschläge* erfolgten. Um über die Stellung der Carbonylgruppe einen näheren Aufschlufs zu erlangen, wandten Bamberger und Philip die von Homolka[3]) als für α-Ketonsäuren charakteristisch angegebenen Reactionen auf die Pyrensäure an; die nur schwach auftretende Kohlensäureentwickelung sprach indessen nicht dafür, dafs das Carbonyl mit einer der Carboxylgruppen unmittelbar verbunden sei.

Dieselben[4]) fanden dann bei der näheren Untersuchung der aus *Pyrensäure*, $C_{13}H_6O(COOH)_2$, mit Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung (s. oben), dafs deren Zusammensetzung ebenfalls mit der Annahme einer α-Stellung für das Carbonyl unvereinbar sei. In letzterem Falle hätte nämlich den Forschungsergebnissen von Roser[5]) und Liebermann[6]) zufolge eine

---

[1]) JB. f. 1883, 1013. — [2]) In Verfolg Ihrer interessanten Untersuchungen haben die Autoren mittlerweile Ihre Auffassung der Pyrensäure dahin modificirt, dafs dieselbe ein sogenanntes „*Peri*-“ (d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$-) Derivat des Naphtalins sei. — [3]) JB. f. 1885, 1322. — [4]) Ber. 1886, 1995. — [5]) JB. 1885, 1448. — [6]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. Bamberger citirt übrigens nicht die richtige Abhandlung von Liebermann.

itere Condensation mit dem zweiten (o-) Carboxyl stattfinden üssen. Die *Pyrenphenylhydrazinsäure* besafs aber die der Formel $_{12}H_6[C=N_2HC_6H_5,(COOH)_2].2H_2O$ entsprechende Constitution, nd ihr *Baryumsalz* war $C_{12}H_6[C=N_2HC_6H_5,(COO)_2Ba]$. Bei er Destillation mit Calciumhydroxyd gab die Pyrensäure ferner inen Körper $C_{13}H_8O$, welcher sich nicht wie ein Aldehyd, wohl ber wie ein Keton verhielt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete ieses *Pyrenketon* atlasglänzende, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 142°. Es lieferte ein *Phenylhydrazid*, eine schön krystallisirte *Natriumdisulfitverbindung* und ein farbloses Reductionsproduct, welches zweifelsohne den correspondirenden, secundären *Alkohol*, $C_{13}H_{10}O$, vorstellte [1]). — Durch Kaliumpermanganat in kalter, ziemlich verdünnter Lösung wurde die Pyrensäure weiter zu einer in farblosen, glitzernden Nädelchen sich abscheidenden *Naphtalintetracarbonsäure*, $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(COOH)_4$, oxydirt. Die vierbasische Natur dieser Säure ergab sich aus der Zusammensetzung des *Silber-* und des *Baryumsalzes*: $C_{14}H_4O_8Ag_4$ und $C_{14}H_4O_8Ba_2$. Beim Erhitzen mit Kalk destillirte Naphtalin über. Die Säure ist übrigens jedenfalls auch in dem mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsproducte des Pyrens vorhanden, da der in Soda lösliche Antheil desselben gleichfalls Naphtalin abspaltete.

Dieselben [2]) berichteten in einer dritten Mittheilung über die Oxydationsproducte des *Pyrens* zunächst Weiteres über diese *Naphtalintetracarbonsäure*. Das Verhalten derselben führte Sie zu dem Schlusse, dafs nicht nur die beiden schon in der Pyrensäure enthaltenen, sondern auch die beiden neu entstandenen Carboxylgruppen in der Orthostellung zu einander befindlich seien [3]). Ausnehmend leicht bildeten sich nämlich das *Dianhydrid* und das *Diimid*: ersteres, $C_{10}H_4[(CO)_2O]_2$, bei langsamem Erhitzen der Säure auf 150 bis 170°, beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,43 auf 150° oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig, aus welchem es in weifsen, glänzenden,

[1]) Einige dieser Angaben finden sich erst in der dritten Mittheilung über das Pyren. — [2]) Ber. 1886, 3036. — [3]) Vgl. die Bemerkung bezüglich der Pyrensäure auf voriger Seite.

erst über 300° sublimirenden Nadeln krystallisirte; letzteres, $C_{10}H_4[(CO)_2NH]_2$, beim Auflösen des Dianhydrids in Ammoniak, woraus es sich dann in Gestalt flimmernder Blättchen abschied, welche sich unter dem Mikroskop aus Nädelchen und Prismen zusammengesetzt zeigten und, über 270° erhitzt, ein Sublimat gelblicher, glänzender Nadeln lieferten. Das *Diimid* gab eine *Natriumverbindung* in citronengelben Nädelchen, aus welcher es indessen durch Einwirkung der Kohlensäure, ja schon des Wassers, leicht regenerirt wurde. Bei rascherem Erhitzen auf 200 bis 250° entstand aus der Naphtalintetracarbonsäure neben dem Dianhydrid durch Abspaltung von Kohlensäure auch ein carboxylärmeres Product, aus welchem jedoch wegen Mangels an Material eine bestimmte Säure noch nicht isolirt werden konnte. Es wurde ferner versucht, durch weitere Oxydation zu einer Carbonsäure des Benzols zu gelangen, indessen konnte eine solche und damit ein weiterer Einblick in die Constitution der Naphtalintetracarbonsäure nicht erhalten werden. Aufser dieser letzteren entstand übrigens bei der Oxydation der Pyrensäure ein in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° krystallisirendes *Nebenproduct*, welches dem α-Oxynaphtochinon sehr ähnelte, ohne doch damit identisch zu sein. — Aus dem Pyrenketon [1]) erhielten Bamberger und Philip durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium, wie das der Analogie nach vorauszusehen war, eine Dicarbonsäure des Naphtalins, $C_{10}H_6(COOH)_2$, welche sich durch den bei 265° liegenden Schmelzpunkt (ihres *Anhydrids*), das charakteristische *Imid*, sowie die Zusammensetzung des *Baryumsalzes*, $C_{10}H_6(COO)_2Ba$. H_2O, als die von Behr und van Dorp [2]) aus Acenaphten gewonnene *Naphtalsäure* erwies. Die Constitution dieser Säure ist noch aufzuklären.

---

[1]) Siehe das vorhergehende Referat. — [2]) JB. f. 1873, 630. Vgl. auch Terrisse, JB. f. 1885, 1287.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

J. Remsen und H. W. Hillyer[1]) untersuchten die relative Beständigkeit von *Alkylbromiden*, und zwar *Aethylbromid*, *Normal-* und *Isopropylbromid*, *(Iso-?) Butylbromid* und gewöhnlichem, bei 119° siedendem *Amylbromid*, indem Sie denjenigen Bruchtheil des Halogens, welcher bei einer Reihe von Reactionen aus äquivalenten Mengen der in Alkohol gelösten Bromide unter gleichen Bedingungen abgespalten wurde, mittelst Silbernitrats titrimetrisch bestimmten. Das Verhalten der Alkylbromide gegenüber nascirendem Wasserstoff war ein verschiedenes, je nachdem derselbe in saurer Lösung — bei einer Versuchsreihe aus Schwefelsäure durch reines Zink, bei einer anderen aus Essigsäure durch mit Kobalt überzogenes Zink entwickelt — oder in alkalischer Lösung — in diesem Falle mittelst derselben Metallcombination und alkoholischen Natrons bereitet — einwirkte. In der sauren Lösung zeigte sich die Stabilität der primären Bromide mit steigendem Molekulargewicht abnehmend, die des secundären Propylbromids aber als die geringste von Allen. In der alkalischen Lösung sank die Beständigkeit zunächst ebenfalls ein wenig von der Aethyl- zu der normalen Propylverbindung, stieg dann jedoch beim Butylbromid stark an, um beim Amylderivat wieder abzunehmen; beim Isopropylbromid war sie unter diesen Umständen viel gröfser als bei dem Isomeren normaler Structur, etwa von gleich hohem Grade wie beim Butylbromid. In der zuletzt angeführten Versuchsreihe handelte es sich aber nicht mehr um eine einfache Reaction, weil zu der zersetzenden Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs diejenige des alkoholischen Natrons sich addirte. Diese letztere wurde daher ihren quantitativen Beziehungen nach gesondert festgestellt. Dabei zeigte sich die Beständigkeit der primären Bromide vom Aethyl zum Butyl anwachsend, beim Amyl wieder etwas geringer; das Isopropylbromid war auch hier stabiler als das Normalpropylbromid[2]). Ebenso war das Verhältnifs der

[1]) Am. Chem. J. 8, 251. — [2]) Die vorliegende Abhandlung würde durch Anwendung graphischer Darstellung zweifelsohne an Uebersichtlichkeit der Resultate sehr gewonnen haben. (*C. L.*)

beiden Propylverbindungen gegenüber dem Ammoniak, während gegen Silbernitrat und -acetat das primäre Bromid viel resistenter war als das secundäre. — Arbeiten ähnlichen Inhalts liegen von Jackson[1]) und Wislicenus[2]) vor.

R. Meyer[3]) fand, dafs *Isopropyljodid* und *Brom* sich ziemlich glatt in *Isopropylbromid* und freies *Jod* umsetzen, wenn die Reaction durch Abkühlung gemäfsigt und das $1^1/_2$fache der theoretisch erforderlichen Menge Brom genommen wird. Er erhielt derart 78,8 resp. 71,9 Proc. der berechneten Ausbeute an zwischen 58 und 63°, resp. 58 und 60° überdestillirendem Isopropylbromid[4]). Aehnlich wie das höhere Homologe verhielten sich auch *Aethyl-* und *Methyljodid* gegen Brom. Dafs freies *Chlor* aus dem *Isopropyljodid* das Jod verdrängt, ist bereits durch Linnemann[5]) und Berthelot[6]) bekannt, bei deren Versuchen das erstere im Ueberschufs angewandt, indessen gleichzeitig Wasserstoff substituirend einwirkte. Um daher auf analogem Wege auch *Isopropylchlorid* zu gewinnen, brachte Meyer auf 1 Mol. des Jodids nur 1 Atom Chlor in Reaction, welches Er zu dem Zweck aus Salzsäure durch eine abgewogene Quantität Kaliumdichromats entwickelte. Aber auch so bildete sich ein Gemisch verschieden hoch chlorirter Körper, in dessen niedrigst siedender Fraction die Gegenwart der gesuchten Verbindung allerdings wahrscheinlich war. — *Isopropylbromid* wurde durch *Chlor* in der Kälte gar nicht angegriffen[7]), eine Erscheinung, welche nicht nur gegenüber den vorstehend mitgetheilten Reactionen auffallend, sondern auch gerade ihres negativen Charakters wegen in theoretischer Beziehung sehr interessant ist; auf den Berthelot'schen Principien[8]) fufsend, hätte man nämlich aus thermochemischen Bestimmungen von Thomsen[9]) auf eine stattfindende Umsetzung schliefsen dürfen. Für die Verdrängung von Brom in organischen Verbindungen durch

---

[1]) JB. f. 1879, 390; f. 1880, 482; f. 1881, 396. — [2]) JB. f. 1882, 370. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 104. — [4]) Diese Umsetzung ist bereits von Linnemann beobachtet; vgl. JB. f. 1865, 489. — [5]) Siehe die vorstehende Note. — [6]) JB. f. 1870, 476. — [7]) Vgl. auch Willgerodt, diesen JB.: S. 635. — [8]) Vgl. JB. f. 1880, 83. — [9]) Vgl. JB. f. 1885, 181.

freies Chlor ist überhaupt nur ein von Bourgoin [1]) beobachteter Fall als Beispiel anzuführen [2]).

Nach G. André [3]) wird *Methylenchlorür* durch Wasser bei längerem Erhitzen auf 180° unter Bildung von Chlorwasserstoff, Methylchlorid, Ameisensäure und Kohlenoxyd zersetzt, welches letztere indessen erst durch weitere Spaltung aus der Ameisensäure hervorgeht. Gleichzeitig tritt auch etwas bräunliche Färbung auf. Die Menge der entstandenen Salzsäure entsprach der Zersetzungsgleichung: $2CH_2Cl_2 + 2H_2O = 3HCl + CH_2O_2 + CH_3Cl$ [4]). Bei 200° bewirkte das Wasser eine fernere partielle Zerlegung des Methylchlorids in Salzsäure und Methylalkohol [5]). — Durch wässeriges Ammoniak wurde das Methylenchlorid schon bei 140° angegriffen; doch verlief die Umsetzung auch hier zunächst nach der obigen Gleichung; aus dem Methylchlorid wurde aber weiterhin Methylamin gebildet.

Derselbe [6]) fand, dafs bei sechsstündigem Erhitzen von *Chloroform* mit wässerigem Ammoniak auf 200 bis 225° Ameisensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Molekülen (resp. Ameisensäure und Salzsäure im Verhältnifs von 1:6 Mol.) gebildet wurden, die Zersetzung also durch die Gleichung $2CHCl_3 + 3H_2O(+ 7NH_3) = CH_2O_2(.NH_3) + CO + 6HCl(.6NH_3)$ ausgedrückt werden könne. Bei einer Temperatur von nur 180° blieb ein Theil des Chloroforms unangegriffen. Cyanammonium wurde aus demselben durch wässeriges Ammoniak, wie dies schon Heintz [7]) gefunden hatte, nicht erzeugt. Auch durch längeres Erhitzen mit dem 10 fachen Volumen Wasser auf 225° wurde das Chloroform in Salzsäure, Ameisensäure und aus dieser abgespaltenes Kohlenoxyd zersetzt, wobei aber die relative Menge des letzteren auf

---

[1]) JB. f. 1874, 320. — [2]) Meyer weist bei dieser Gelegenheit noch auf bezügliche Arbeiten von Lescoeur (JB. f. 1878, 412), Lössner (JB. f. 1876, 304) und Henry (JB. f. 1884, 570) hin. — [3]) Compt. rend. 102, 1474. — [4]) Eine nähere Interpretation dieser Gleichung gab André nicht. Scheinbar verhält es sich nach derselben so, als ob das Methylenchlorür sich zunächst in Chloroform (siehe das folgende Referat) und Methylchlorid gespalten habe. Indessen sollte man die primäre Bildung von Formaldehyd erwarten. *(C. L.)* — [5]) Vgl. Niederist, JB. f. 1877, 397. — [6]) Compt. rend. 102, 553. — [7]) JB. f. 1856, 558.

Kosten der Ameisensäure bedeutend vergröfsert war. — Besondere, im Anschlufs hieran, sowie an bezügliche Untersuchungen von Berthelot[1]) und Riban[2]) ausgeführte Versuche zeigten dem entsprechend, dafs die Zerlegung der *Ameisensäure* in wässeriger Lösung bei 225° durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werde. Bei Abwesenheit dieser letzteren bildeten sich übrigens neben dem Kohlenoxyd auch Spuren von Kohlensäure. Die Zersetzung des Ammoniumformiats schien andererseits durch die Gegenwart überschüssigen Ammoniaks verlangsamt zu werden[3]).

W. Ramsay und S. Young[4]) machten die Zersetzung des *Chloroforms* durch Hitze zum Gegenstand erneuter Untersuchung. Sie fanden, dafs beim Durchleiten des Dampfes durch ein auf dunkle Rothgluth gebrachtes und mit Asbest gefülltes Rohr aufser dem von Basset[5]) erhaltenen *Hexachlorbenzol*, welches schwer flüchtige Nadeln bildet, auch das leichter flüchtige, in Platten krystallisirende *Hexachloräthan* entstand, sowie eine geringe Menge des flüssigen *Tetrachloräthylens*. Wahrscheinlich hatte Basset eine höhere Temperatur angewandt.

A. Colson und H. Gautier[6]) wandten Ihre, bis dahin vorwiegend an aromatischen Kohlenwasserstoffen erprobte Chlorirungsmethode[7]) auch auf das *Aethylenchlorür* an. Sie erhitzten letzteres mit einer für die Einführung von zwei weiteren Chloratomen berechneten Menge Fünffachchlorphosphors zehn Stunden lang auf 190°. Nach Entfernung des gebildeten Phosphortrichlorids wurde das Reactionsproduct durch Fractionirung in einen von 121 bis 133° und einen anderen von 133 bis 146° überdestillirenden Antheil geschieden. Der erstere bestand im Wesentlichen aus *Trichloräthan*, $CH_2Cl-CHCl_2$, mit dessen theoretischem Chlorgehalt von 80,6 Proc. der gefundene, 79,9 Proc., genügend übereinstimmte. Die zweite, reichlichere Fraction war hauptsächlich

---

[1]) Vgl. JB. f. 1856, 483. — [2]) JB. f. 1881, 665. — [3]) Diese Beobachtung wurde in der vorstehend besprochenen Abhandlung mitgetheilt. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 232. — [5]) JB. f. 1867, 608. — [6]) Compt. rend. 102, 1076. Zweiter Theil einer Abhandlung über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid; vgl. im Uebrigen Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — [7]) Vgl. JB. f. 1885, 582.

aus Tetrachloräthan zusammengesetzt, für welches sich 88,0 Proc. Chlor berechnen, während die Analyse 86,01 Proc. ergab. Aus der Siedetemperatur, welche durch die vorhandene Beimengung von niedrigerer Chlorirungsstufe offenbar herabgedrückt ist, schließen die Autoren, daſs hier das *symmetrische Tetrachloräthan*, $CHCl_2-CHCl_2$, vorliege [1]), da der Siedepunkt des unsymmetrischen, wie auch derjenige des Trichloräthans nahe bei 123° liege [2]). Das Tetrachloräthan wurde durch Wasser bei 100° nicht, wohl aber bei 175° angegriffen.

Die Arbeit von A. Sabanejew [3]) über das *Monobromacetylen* und dessen Polymerisation zu symmetrischem *Tribrombenzol* ist bereits mitgetheilt [4]).

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

Bezüglich einer Notiz von J. Meunier [5]) über das *zweite* (β-)*Benzolhexachlorid* ist, soweit das darin mitgetheilte Thatsachenmaterial in Betracht kommt, auf die frühere Besprechung [6]) zu verweisen. Nachgetragen sei jedoch aus der vorliegenden Veröffentlichung, in welcher Meunier sich des Weiteren gegen Schüpphaus [7]) wendet, daſs die Spaltung der in Rede stehenden Verbindung in Salzsäure und Trichlorbenzol gegen eine von letzterem Chemiker geäuſserte Ansicht spricht, wonach dieselbe möglicherweise als *Diphenyldodekachlorid* [8]) aufzufassen sei.

---

[1]) Dasselbe siedet nach Berthelot und Jungfleisch (JB. f. 1869, 3..) sowie Paternò und Pisati (JB. f. 1871, 508) bei 147°. — [2]) Nach den Angaben von Kanonnikow (Dissertation, Kasan 1880, citirt nach Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., 1. Bd., S. 173 und 174; vgl. auch JB. f. 1885, 317) und Städel (JB. f. 1882, 46) siedet das *unsymmetrische Tetrachloräthan* indessen höher, bei 129,5 bis 130,5° — nach älteren Angaben sogar bei 135 bis 138,6°; das *Trichloräthan*, $CH_2Cl-CHCl_2$, nach Pierre (JB. f. 1851, 49), Kanonnikow (siehe oben), Städel (siehe oben) und R. Schiff (vgl. Dessen im JB. f. 1883, 63 besprochene Abhandlung) umgekehrt niedriger, bei 113,5 bis 115°. Vgl. auch Sabanejew, JB. f. 1883, — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — [4]) JB. f. 1885, 722. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 45, 290. — [6]) JB. f. 1885, 730. — [7]) Vgl. JB. f. 1884, — [8]) Unter dieser Bezeichnung ist die Verbindung von Söffing (… 463) krystallographisch beschrieben worden.

F. Fittica[1]) berichtete, in Fortsetzung Seiner, die Isomerie der Benzolderivate betreffenden Arbeiten[2]), über ein *zweites Monobrombenzol*, welches Er in folgender Weise erhielt. Zu einem abgekühlten Gemisch von 80 g Benzol und 50 g Alkohol, welchem 13 g amorpher Phosphor zugesetzt waren, wurden mittelst eines trichterförmig erweiterten Haarröhrchens 160 g Brom fliefsen gelassen und das Product zuerst in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, sodann in Wasser gegossen, das hierin untersinkende Oel getrocknet und filtrirt. Bei der Destillation desselben ging, ohne dafs vorher Bromäthyl aufgetreten wäre, wesentlich ein zwischen 66 und 70° (68°) siedendes Oel über, welches eine Molekülverbindung: *Monobrombenzol-Benzol*, der Zusammensetzung $(C_6H_5Br)_2 . C_6H_6$, darstellte. Diese complexe Verbindung spaltete sich bei weiterem Rectificiren in das neue *Monobrombenzol* und die einfachere, beständigere *Molekülverbindung* $C_6H_5Br . C_6H_6$. Letztere siedete bei 74 bis 76°, das allerdings noch nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhaltene Monobrombenzol nach wiederholter Fractionirung bei 62 bis 64°, also ungefähr 90° niedriger als das gewöhnliche Brombenzol. — Gegenüber Hand[3]) hält Fittica ferner an der Existenz Seines *vierten Monobromphenols*[4]) fest. Er betonte einerseits, dafs die Nichtkrystallisirbarkeit Seiner Verbindung nicht etwa durch einen geringen Wassergehalt verursacht sein könne, da dieselbe durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet worden sei; andererseits, dafs Hand den neuen Körper überhaupt gar nicht, oder wenigstens nur im Gemisch mit p-Bromphenol, erhalten haben könne, da Derselbe das Brom nicht durch das vorgeschriebene Capillarrohr eingeführt und deshalb eine locale Temperaturerhöhung nicht vermieden habe; der Umstand, dafs, im Gegensatz zu Seinen Beobachtungen, der genannte Chemiker aus dem Reactionsproducte gröfsere Mengen von Bromäthyl habe abdestilliren können, beweise deutlich, dafs diese, in jedem Falle zunächst entstandene Verbindung bei Dessen Versuchen gar nicht weiter reagirt habe, während

[1]) Ber. 1886, 2632. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 898. — [3]) Vgl. diesen JB.: Phenole. — [4]) JB. f. 1883, 898; f. 1884, 966; f. 1885, 1234.

gerade durch deren bromirende Einwirkung auf das Phenol die Bildung des neuen Körpers bedingt werde.

F. Blau[1]) stellte Versuche an über die Zersetzung der *Brombenzole* durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung. — *Monobrombenzol* wurde mit einer äquivalenten Menge von diesem Reagens 24 Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt und lieferte dabei aufser etwas *Benzol*, sowie einem anderen, hochsiedenden Nebenproduct, in welchem wahrscheinlich *Diphenyläther* (Siedepunkt 252 bis 253°) enthalten war, ungefähr gleich viel *Anisol* und *Phenol*; das Anisol konnte allerdings vom unangegriffenen Brombenzol, welches etwa 40 Proc. der angewandten Substanz ausmachte, wegen des nahen Zusammenfallens der Siedepunkte nicht getrennt werden. Eine völlige Umsetzung des Brombenzols war nicht zu erreichen. — *p-Dibrombenzol* wurde 5mal 24 Stunden der Einwirkung der Natriummethylatlösung bei 150° ausgesetzt. Aus dem Reactionsproduct liefsen sich gewinnen: einerseits ein bei 210 bis 212° übergehendes Gemisch von 93 Proc. *Monobromanisol* (Siedepunkt 223°) mit 7 Proc. *Hydrochinondimethyläther* (Siedepunkt 205°); andererseits *p-Monobromphenol*, und zwar letzteres in überwiegender Quantität. Nachdem diese Verbindungen mit Wasserdampf abdestillirt waren — erstere aus alkalischer, letztere aus saurer Lösung — blieb eine dickflüssige, schwarzbraune Masse zurück, aus welcher Hydrochinon oder dessen Monomethyläther abzuscheiden, ohne Erfolg versucht wurde. — Endlich wurde noch symmetrisches *Tribrombenzol* mit etwas mehr als 3 Mol. Natriummethylat während zwei bis drei Tagen auf 120 bis 130° erhitzt; die Umsetzung war eine vollständige und ergab als Hauptproduct ein neues *Dibromphenol*, $C_6H_3(OH_{[1]}, Br_{2\,[3,5]})$, vom Schmelzpunkt 75 bis 76,5°, welches durch die Kalischmelze in Phloroglucin überging. Auch eine geringe Menge des entsprechenden *Dibromanisols*, $C_6H_3Br_2(OCH_3)$, wurde in nadelförmigen Prismen erhalten, welche bei 37 bis 38° schmolzen. Daneben resultirende, rhombische Tafeln von einem zwischen 32 und 42° wechselnden Schmelzpunkt schienen durch

[1]) Monatsh. Chem. 7, 621.

Zusammenkrystallisiren dieses Dibromanisols mit *Monobromresorcindimethyläther* oder *Phloroglucintrimethyläther* gebildet zu sein, doch liefs sich ihre Natur nicht definitiv ermitteln. Um eine bessere Ausbeute an diesen Methyläthern zu erzielen, wurde in einem anderen Versuche mit Tribrombenzol der zur Bereitung des Natriummethylats dienende Methylalkohol durch wiederholte Destillation über Natrium vollständig wasserfrei gemacht und ferner die Temperatur auf 150° gesteigert; nach 14 stündiger Einwirkung resultirte aber auch unter diesen Bedingungen als Hauptproduct wieder Dibromphenol; an Stelle der rhombischen Tafeln traten sechsseitige, erst bei 55 bis 59° schmelzende Platten auf, deren Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte.

G. Goldschmiedt[1]) studirte das Verhalten mehrfach *gebromter Benzole* in siedender, absolut ätherischer Lösung gegen Natrium. — Zunächst wurde *p-Dibrombenzol*, welches in derselben Richtung schon von Riese[2]) untersucht war, dieser Reaction unterworfen. Nach etwa drei Tagen schien letztere beendet. Aus dem abgegossenen Aether liefsen sich durch Destillation etwas Benzol, dann *Diphenyl*, *p-Diphenylbenzol*[3]) und ein erst über 285° schmelzender Kohlenwasserstoff gewinnen, während amorphe, bromhaltige Körper als undestillirbarer Rückstand verblieben. Das *Hauptproduct* der Reaction war aber in Aether unlöslich; es wurde mit Benzol aufgenommen und daraus durch Alkohol als amorphes, hellgelbes Pulver gefällt (*Dibromoctophenyl*), welches[4]) der Formel $C_{48}H_{32}Br_2 = C_6H_4Br-(C_6H_4)_6-C_6H_4Br$ entsprach. Man kann diesen Körper daher sich vorstellen als aufgebaut aus acht an einander geketteten Benzolringen, von welchen die beiden endständigen noch je ein Bromatom enthalten. Die Verbindung begann um 220° zu sintern, nahm dann eine dunklere Färbung an und war bei 265° ganz in den flüssigen Zustand übergegangen. Nach 130 stündiger Einwirkung des Natriums auf p-Dibrombenzol resultirte an Stelle dieser *Verbindung* eine noch complicirter

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 40; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 93, 188. — [2]) JB. f. 1869, 388; f. 1870, 559; f. 1872, 360. — [3]) Vgl. Schmidt und Schultz, JB. f. 1880, 457. — [4]) Einen Namen für dasselbe, sowie die gleich zu erwähnenden analogen Verbindungen hat der Autor nicht vorgeschlagen.

...mmengesetzte: $C_{78}H_{52}Br_2 = C_6H_4Br - (C_6H_4)_{11} - C_6H_4Br$, ...che in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der vorigen ...h, aber erst von 245 bis 300° sich verflüssigte. — Mit *...Dibrombenzol* nahm die Reaction einen ganz analogen Verlauf. ...r Aether hatte *Diphenyl*, ferner ein schweres, aromatisch ...chendes Oel und nicht destillirbare, amorphe, bromhaltige ...rper aufgenommen, welche letztere wahrscheinlich den oben ...chriebenen ähnlich, doch einfacher constituirt waren; als ...ht in Aether, dagegen in Benzol lösliches und daraus durch ...ohol fällbares *Condensationsproduct* resultirte auch hier ein ...es Pulver, welches, je nachdem das Natrium zwei Tage hin...ch oder noch längere Zeit eingewirkt hatte, wieder die Zusammensetzung $C_{48}H_{32}Br_2$ oder $C_{78}H_{52}Br_2$ zeigte und im ersteren ...e zwischen 160 und 220°, im letzteren zwischen 200 und 250° ...and nach sich verflüssigte. — Symmetrisches *Tribrombenzol* ...therischer Lösung endlich wurde von Natrium gar nicht an...iffen.

E. Werner [1]) stellte *Bromsubstitutionsderivate* einerseits aus ...resol und *m-Oxybenzoësäure*, andererseits aus *o-* und *p-Kresol*, ...e o- und *p-Oxybenzaldehyd* durch Behandeln mit Bromwasser ...und fand, dafs, den bekannten Substitutionsregelmäfsigkeiten ...romatischen Verbindungen entsprechend, die Metaderivate ...i drei, die Ortho- und Paraderivate aber nur zwei Bromatome ...n Benzolkern aufnehmen können. — Das *Tribrom-m-kresol*, ...$(OH_{[1]}, CH_{3[3]}, Br_{3[2,4,6]})$, krystallisirte aus Alkohol in farblosen ...ln vom Schmelzpunkt 81 bis 82°. Mit überschüssigem Brom ...das m-Kresol *Tribrom-m-kresolbrom*, $C_6HBr_3(CH_3)OBr$, ...gelben Niederschlag, welcher durch Jodkalium unter ...sscheidung zersetzt wurde [2]). *Tribrom-m-oxybenzoësäure*, ...$(OH_{[1]}, COOH_{[3]}, Br_{3[2,4,6]})$, schied sich aus der wässerigen ...g in farblosen, bei 146 bis 147° schmelzenden Nädelchen ... — *Dibromsalicylaldehyd* [3]), $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[2]}, Br_{2[4,6]})$, wurde ...lkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten; *...m-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[4]}, Br_{2[2,6]})$, aus Benzin

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 275. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1234. — [3]) Vgl. ...im, J. pr. Chem. 32 (1844), 67; Berzelius' JB. 25, 486.

in farblosen Schuppen, welche bei 181° schmolzen. *Dibrom-kresol*, $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_{3\,[2]}, Br_{2\,[4,6]})$, ergab aus Alkohol Kryst[...] vom Schmelzpunkt 56 bis 57°; *Dibrom-p-kresol*[1]), C_6H_2(O[...] $CH_{3\,[4]}, Br_{2\,[2,6]})$, farblose, bei 48 bis 49° schmelzende Nadeln. [...] Anwendung von 3 Mol. Brom wurde aus dem p-Kresol ein [...] *Dibrom-p-kresolbrom*[2]), $C_6H_2Br_2(CH_3)OBr$, angesprochener Kör[...] erzeugt. Durch einen weiteren Ueberschufs des Halogens e[...] stand *Tribromphenolbrom*[3]), welches auch das Endproduct [...] Bromirung des p-Oxybenzaldehyds, sowie der beiden Ortho[...] bindungen darstellte. — Folgende *thermochemische Daten* wur[...] ferner mitgetheilt:

I. Neutralisationswärme von

Tribrom-m-oxybenzoësäure			
$C_7H_3Br_3O_3$ (in 49 *l*) +	$\frac{Na_2O}{2}$ (in 6 *l*) bei 17°	(Carboxyl)	+ 15,131
	+ 2tes $\frac{Na_2O}{2}$ „ „	(Phenolgruppe)	+ 12,778
m-Oxybenzoësäure[4])		(Carboxyl)	+ 12,987
		(Phenolgruppe)	+ 8,363
Phenol[5])			+ 7,660

II. Bildungswärme von:

			A.	B.	C
Monobromphenol[6]) . . .	aus	$C_6H_6O + Br_2$	+ 26,300[7])	+ 12,5	—
Dibromphenol[6])	„	$C_6H_6O + 2\,Br_2$	+ 46,300[7])	+ 20,9	—
Dibrom-o-kresol . . .	„	$C_7H_8O + 2\,Br_2$	+ 46,864	+ 20,3	—
Dibromsalicylaldehyd .	„	$C_7H_6O_2 + 2\,Br_2$	+ 46,899	+ 21,7	—
Dibrom-p-oxybenzaldehyd	„	$C_7H_6O_2 + 2\,Br_2$	+ 46,799	+ 17,4	—
Tribromphenol	„	p-$C_6H_5BrO + 2\,Br_2$	+ 45,944	+ 18,8	—
Tribrom-m-oxybenzoësäure	„	$C_7H_6O_3 + 3\,Br_2$	+ 60,805	+ 19,4	—[...]
Tribrom-m-kresol . . .	„	$C_7H_8O + 3\,Br_2$	+ 64,424	+ 29,0	—[...]
Tribromresorcin[8]) . . .	„	$C_6H_6O_2 + 3\,Br_2$	+ 64,504	+ 26,2	—[...]
Tribromorcin[8])	„	$C_7H_8O_2 + 3\,Br_2$	+ 61,888	+ 24,4	—[...]
Tribromphloroglucin[8]) .	„	$C_6H_6O_3 + 3\,Br_2$	+ 61,817	+ 25,1	—[...]
Tribromphenol[6])	„	$C_6H_6O + 3\,Br_2$	+ 68,492	+ 31,3	—
Tribromanilin	„	$C_6H_7N + 3\,Br_2$	+ 74,833	+ 39,6	—

[1]) Vgl. Schall und Dralle, JB. f. 1884, 998. — [2]) Vgl. hierzu B[...]mann und Brieger, JB. f. 1879, 516. — [3]) Im Original als *Bromoxy[...]bromphenol* bezeichnet. — [4]) JB. f. 1885, 172. — [5]) JB. f. 1884, 225. [6]) Ebendaselbst und JB. f. 1885, 1235. — [7]) Aus den früheren Mittheilun[...] der Vollständigkeit wegen hier hinzugefügt. — [8]) JB. f. 1885, 209.

Die Zahlen der Columne A. beziehen sich auf die bei der Wechselwirkung der gelösten Ingredienzien direct beobachteten Werthe; diejenigen der Columne B. sind daraus unter der Annahme der Abwesenheit von Wasser, des gasförmigen Zustandes von Brom und Bromwasserstoff berechnet; diejenigen der Columne C. endlich unter Ausschlufs der Bildungswärme des Bromwasserstoffs abgeleitet.

III. Umwandlungswärme beim Uebergang von *Salicylsäure* in *p-Oxybenzoësäure*; hierüber ist bereits berichtet [1]).

C. Willgerodt [2]) beschrieb eine neue Classe aromatischer Halogenverbindungen, die *Jodidchloride*, welche aus den Jodderivaten, bei Abwesenheit von Halogenüberträgern, durch directe Addition von 2 Atomen Chlor entstehen und letzteres an dreiwerthig functionirendes Jod gebunden enthalten. — *Phenyljodidchlorid*, $C_6H_5JCl_2$, schied sich beim Einleiten von Chlorgas in *Jodbenzol* oder dessen Mischung mit der doppelten bis vierfachen Menge Chloroform in gelben Nadeln ab, welche sich nach dem Pressen zwischen Fliefspapier an freier Luft unverändert hielten — bei den Analysen wurde allerdings der Chlorgehalt etwas zu gering gefunden — im Exsiccator aber merkwürdigerweise unter Rückbildung von Jodbenzol sich zersetzten. Auch beim Erwärmen verloren sie das Chlor, langsam schon bei 80, rasch bei 115 bis 120°. In Chloroform, Benzol und Eisessig lösten sie sich namentlich beim Erwärmen leicht auf, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroläther dagegen nur wenig. Beim Erwärmen mit Alkohol trat Umsetzung in Jodbenzol und Aldehyd ein. Aus Jodmetallen schied das Phenyljodidchlorid das Jod sofort ab, ebenso aus Jodmethyl, -äthyl und -amyl; aus Brommetallen wurde das Brom in der Kälte nur langsam, aus Bromäthyl überhaupt nicht ausgetrieben [3]). — *p-Monobromphenyljodidchlorid*, $C_6H_4Br(JCl_2)$, wurde durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von *p-Mono-*

---

[1]) JB. f. 1885, 210. Es wäre wohl richtiger gewesen, wenn Werner die Note am Schlusse Seiner Arbeit um eine wenig angebrachte Phrase gekürzt und dafür lieber einige Literaturnachweise gegeben hätte. (*C. L.*) — [2]) J. pr. Chem. [2] **33**, 154. — [3]) Vgl. R. Meyer, S. 626.

bromjodbenzol [1]) in Chloroform erhalten; es bildete gelbe Nadeln oder Prismen, welche sich beim Erwärmen auf 115 bis 120° unter Chlorentwickelung und Schmelzung zersetzten. — *s-Tribromphenyljodidchlorid*, $C_6H_2(JCl_{2[1]}, Br_{3[2,4,5]})$, wurde nach derselben Methode aus *s-Tribrommonojodbenzol* [1]) bereitet. Gegen Alkohol, Jod- und Bromverbindungen zeigten auch diese Körper die oben beschriebenen Reactionen; in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff waren sie leicht, in Petroläther schwieriger löslich. — *p-Mononitrophenyljodidchlorid*, $C_6H_4NO_2JCl_2$, analog dargestellt, krystallisirte in kurzen, gelben Prismen, welche bei 150°, ohne zu schmelzen, ihr Chlor abgaben und in *p-Monojodnitrobenzol* vom Schmelzpunkt 172° übergingen. Es löste sich am besten in Chloroform und Benzol, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen, wie in Petroläther nur wenig. — *α-Monojoddinitrobenzol*, $C_6H_3(J_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[4]})$, nahm kein Chlor auf. — Ebensowenig gelang die Herstellung aromatischer Jodidbromide.

Aus einer umfangreichen Abhandlung von E. Seelig [2]) über die durch directe Chlorirung entstehenden *Chlortoluole* ist der, *α-* und *β-Trichlortoluol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{3[2,4,5]})$ und $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{3[2,3,4]})$, betreffende Abschnitt durch frühere Mittheilung [3]) bereits im Wesentlichen bekannt. Nachgetragen finden sich nähere Angaben über die *Natriumsalze* der beiden *β-Trichlortoluolmonosulfosäuren*, wonach das eine in Nadeln oder Blättchen der Zusammensetzung $2C_7H_4Cl_3SO_3Na . 9H_2O$, das andere, $C_7H_4Cl_3SO_3Na . H_2O$, in Blättchen krystallisirte. — Die *Monochlortoluole* ließen sich, ähnlich wie die Trichlortoluole, durch Behandeln mit 2 Thln. concentrirter oder 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von einander trennen, welche, die Hauptmenge des *p-Monochlortoluols* unangegriffen lassend, vorwiegend nur das *o-Monochlortoluol* löste. Das *Calciumsalz* der entstandenen *o-Monochlortoluolmonosulfosäure* schied sich als blätterige Krystallisation aus; das ebenfalls Blättchen bildende *Natriumsalz* war nach der Formel $2C_7H_6ClSO_3Na . H_2O$ [4]) zusammengesetzt. Das daraus durch Wasserdampf abzuspaltende o-Monochlortoluol siedete bei 154 bis 156°. — Das

---

[1]) JB. f. 1885, 727. — [2]) Ann. Chem. 237, 129. — [3]) JB. f. 1885, 734. — [4]) Vgl. Hübner und Majert, JB. f. 1873, 661.

Gemisch der *Dichlortoluole* ging, mit 5 Thln. concentrirter oder 2 Thln. rauchender Schwefelsäure erwärmt, so gut wie vollständig in Lösung über und lieferte dabei eine α- und eine β-Dichlortoluolmonosulfosäure, von welchen allerdings die letztere etwas schwieriger zu entstehen schien [1]); die Trennung dieser Säuren geschah am zweckmäfsigsten in Form der Calciumsalze. Die *α-Dichlortoluolmonosulfosäure* bildete ein schwer lösliches *Calciumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca . H_2O$, in Blättchen; das *Baryumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba . H_2O$, und das *Natriumsalz*, $C_7H_5Cl_2SO_3Na . H_2O$, krystallisirten gleichfalls in Blättern. Die *β-Dichlortoluolmonosulfosäure* gab ein leicht lösliches *Calciumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca . 3H_2O$, in Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba$, krystallisirte in ähnlicher Form mit $4H_2O$, manchmal auch mit $2H_2O$, das *Natriumsalz*, $2C_7H_5Cl_2SO_3Na . 3H_2O$, endlich ebenfalls nadelig. Durch Wasserdampf wurde bei 180° aus der ersten Säure das bei 195 bis 199° siedende *α-Dichlortoluol*, aus der zweiten das bei 194 bis 198° siedende *β-Dichlortoluol* abgespalten. Letzteres erwies sich als das bereits von Lellmann und Klotz [2]) dargestellte Dichlortoluol der Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,4]})$, indem es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure die von Denselben beschriebene, bei 158° schmelzende Dichlorbenzoësäure gab und sich bei der Chlorirung von o- sowohl als auch p-Chlortoluol bildete. Das α-Dichlortoluol repräsentirte ein bis dahin noch nicht isolirtes Derivat und besafs die Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,3]})$, da es bei der Chlorirung von o-Chlortoluol entstand und bei der Oxydation eine *Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt 166° lieferte, welche, weil die o-allo-m [3])-Dichlorbenzoësäure nach Lellmann und Klotz [4]) bei 153,5° schmilzt, die andere Orthostellung für das zweite Chloratom aber wegen der Beziehung zu den Trichlortoluolen ausgeschlossen ist — die Di-o-chlorbenzoësäure soll überdies nach Schultz [5]) bei 126,5° schmelzen — die Structur

---

1) Da die α-Säure sich vom 1-2-Dichlortoluol ableitet, so scheinen allgemein die Chlortoluole mit „benachbarter" Stellung der Substituenten leichter Sulfosäuren zu bilden. (*C. L.*) — 2) JB. f. 1885, 732. — 3) Nach der von Laubenheimer im JB. f. 1875, 302 vorgeschlagenen Nomenclatur. — 4) JB. f. 1885, 733. — 5) JB. f. 1877, 730.

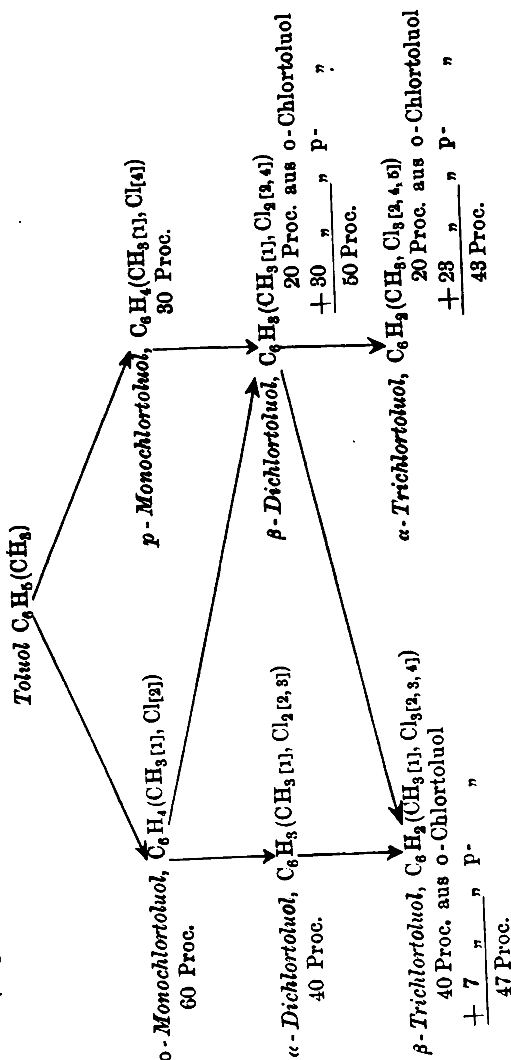
$C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[2,3]})$ besitzen mufs. Durch Nitrirung und darauf folgende Amidirung wurden folgende Derivate der beiden Dichlortoluole dargestellt: *α-Dichlormononitrotoluol*, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt 51°; *α-Dichlortoluidin*, in anscheinend nicht reinem Zustande bei 48 bis 50° schmelzend; *β-Dichlormononitrotoluol* und *β-Dichlortoluidin*, jenes aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 53°, dieses aus demselben in Blättchen vom Schmelzpunkt 87° krystallisirend; *α-Dichlordinitrotoluol*, bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln; *α-Dichlortoluylendiamin*, bei 137° schmelzende Nadeln, welche weder ein Chinon noch eine Anhydrobase lieferten und demzufolge nach der Formel $C_6H(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,3]}, NH_{2[4]}, NH_{2[6]})$ constituirt sein mufsten; *β-Dichlordinitrotoluol*, in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°; *β-Dichlortoluylendiamin*, in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 110°; dieses gab beim Kochen mit Eisessig eine *Anhydrobase* in bei 170° schmelzenden, bräunlichen Nädelchen und war demnach $C_6H(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,4]}, NH_{2[5]}, NH_{2[6]})$ [1]. — Aus p-Chlortoluol dargestelltes β-Dichlortoluol wurde ferner durch Chlorirung in der Hitze in *β-Dichlorbenzalchlorid* übergeführt; letzteres destillirte zwischen 254 und 264° und lieferte bei der Zersetzung mit schwach rauchender Schwefelsäure den bei 71° schmelzenden und bei 231 bis 235° siedenden *β-Dichlorbenzaldehyd*. Neben diesem entstand — aus beigemengtem *Dichlorbenzotrichlorid* — die entsprechende, wie erwähnt, bei 158° schmelzende Dichlorbenzoësäure und aufserdem eine andere, erst bei 198 bis 200° schmelzende *Dichlorbenzoësäure*, offenbar die bereits von Schultz (s. vorige Seite) aus Dichlorbenzotrichlorid erhaltene Säure der Constitution $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[3,4]})$. Das derselben zu Grunde liegende *Dichlorbenzotrichlorid* wäre nach der Ansicht von Seelig secundär aus β-Dichlorbenzotrichlorid entstanden zu denken [2]). Aus dem genannten Aldehyd wurde endlich die *β-Dichlorzimmtsäure* in Nadeln vom Schmelzpunkt 228° gewonnen. — Der letzte Abschnitt der Abhandlung bringt Al

---

[1]) Analytische Daten für diese Verbindungen sind nicht angeführt. —
[2]) Diese Erklärung der auffälligen Thatsache dürfte kaum befriedigend erscheinen. (*C. L.*)

gemeines über das Verhalten des Chlors gegen Toluol bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Chlorüberträgern, über den Einflufs von Feuchtigkeit in letzterem Falle — nach Versuchen von Irrgang — und schliefst mit einer Erörterung über die genetischen Beziehungen, sowie die relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Chlorirungsstufen. In nebenstehender, hierauf bezüglicher Uebersicht sind die Procentzahlen, welche begreiflicherweise nur Annäherungs- resp. Durchschnittswerthe repräsentiren sollen, auf rohes, als 90 procentig angenommenes Mono-, Di- und Trichlortoluol berechnet.

C. Willgerodt [1]) berichtete über *Chlorbromderivate* des



1) Chem. Centr. 1886, 817 (nach dem Tagebl. d. Naturf.-Versammlung zu Berlin).

p-Xylols, welche Er in Gemeinschaft mit Wolfien nach der von Ihm[1]) schon beschriebenen Methode, d. h. unter Verwendung von Eisen als Halogenüberträger, dargestellt hatte. Zunächst wurde das bei 183 bis 184° siedende *Monochlor-p-xylol*[2]) bereitet und dieses sodann der Bromirung unterworfen. Derart wurden erhalten: *Monochlormonobrom-p-xylol*, in Tafeln vom Schmelzpunkt 66°; *Monochlordibrom-p-xylol*, in bei 93°, und *Monochlortribrom-p-xylol*, in bei 134° schmelzenden Nadeln. Aus dem Chlormonobromderivat liefsen sich weiterhin gewinnen: *Chlorbrommononitro-p-xylol*, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 99° krystallisirte und durch Zinn und Salzsäure zu einem bei 75° schmelzenden *Monochlorbrom-p-xylidin* reducirt wurde; sowie *Chlorbromdinitro-p-xylol*, dessen gut ausgebildete Krystalle erst bei 245° schmolzen. Durch Behandeln der Nitroverbindungen mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin konnte eine Elimination von Halogen nicht erreicht werden.

Die Arbeit von A. Colson und H. Gautier[3]) über die *Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* mittelst Phosphorpentachlorids ist der Hauptsache nach, d. h. so weit sie das Benzalchlorid, o- und p-Xylylendi- und tetrachlorid betrifft, bereits mitgetheilt worden[4]). Es bleibt nur hinzuzufügen, dafs aus dem *m-Xylol* zwar ebenfalls ein symmetrisches *Dichlorid*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, sich bildete, die Chlorirung der Seitenketten in diesem Kohlenwasserstoff, ebenso wie namentlich auch im *Mesitylen*, indessen doch einen weniger glatten Verlauf nahm.

Dieselben[5]) erhielten aus *o-Xylol* durch Erhitzen mit einem gröfseren Ueberschufs von Phosphorpentachlorid — 40 g auf 3,2 ccm — auf 200° im Rohr das bei 53,6° schmelzende *o-Xylenylpentachlorid*, $C_6H_4(CHCl_2, CCl_3)$; ferner aus *p-Xylol* und dem genannten Chlorirungsmittel, von welchem Sie 6 bis 7 Mol. auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs anwandten, bei der nämlichen Temperatur, neben etwas Pentachlorderivat, das aber nicht isolirt

---

[1]) JB. f. 1885, 726. — [2]) Vgl. Kluge, daselbst, 900. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 6. — [4]) JB. f. 1885, 582. — [5]) Compt. rend. 102, 689; Bull. soc. chim. [2] 45, 506.

wurde, *p-Xylylenhexachlorid*, $C_6H_4(CCl_3)_2$, in lanzettförmigen, zwillingsartig verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, welches durch Kochen mit Natronlauge in *Terephtalsäure* überging. Aus *m-Xylol* bildete sich zwar bei analoger Behandlung gleichfalls ein *Hexachlorderivat*, welches bei 286° überdestillirte, dasselbe enthielt aber offenbar das Chlor zum Theil im aromatischen Kern[1]. — Die Chlorirung der Kohlenwasserstoffe mit Phosphorpentachlorid kann übrigens, anstatt im geschlossenen Rohr, auch in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben vorgenommen werden. Auf diese Art wurde wenigstens das *p-Xylylendichlorid* mit fast theoretischer Ausbeute gewonnen. — Durch längeres Kochen mit 150 bis 200 Thln. Wasser wurde das *p-Xylylentetrachlorid* in *Terephtalaldehyd* umgewandelt[2]; das *o-Xylylentetrachlorid* lieferte so, wenn die resultirende, saure Lösung direct eingedampft wurde, ein Oel; wenn aber die entstandene Salzsäure vor dem Eindampfen durch titrirte Natronlauge neutralisirt war, einen festen Körper vom Schmelzpunkt 52°, welcher die Zusammensetzung des *Phtalaldehyds* besafs und mit Ammoniak eine grüne Färbung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag gab; dieselbe Reaction hat auch Hjelt[3] für den von Ihm übrigens nur ölförmig erhaltenen Phtalaldehyd angegeben. — Das *m-Xylylentetrachlorid*, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, ein gegen 273° siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1,536[4], wurde durch Kochen mit Wasser in *m-Xylylenaldehyd*[5], der ein mit Wasser mischbares Liquidum vorstellte, übergeführt. — Das *o-Xylenylpentachlorid* ergab analog *o-Phenylenglyoxylsäure*[6], $C_6H_4(COH,COOH)$; dieselbe krystallisirte aus Wasser citronengelb gefärbt, befafs das specifische Gewicht 1,404 und schmolz bei 97,2°.

---

[1] Vgl. die Beobachtungen von Schramm am Mesitylen, diesen Bericht, S. 643. — [2] Dieses wurde schon mitgetheilt; vgl. das vorstehende Referat. — [3] Dieser JB.: aromatische Alkohole (Phtalalkohol); vgl. auch JB. f. 1885, 742. — [4] Ueber die Darstellung dieses Körpers ist nichts Näheres angegeben. — [5] d. i. *Isophtalaldehyd*. — [6] In Analogie mit Xylylenglycol (JB. f. 1885, 582) wäre diese Säure *o-Xylylenglyoxylsäure* zu nennen; sie ist identisch mit der *Phtalaldehydsäure* von Racine; vgl. diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

Dieselben[1]) chlorirten auch das *Durol*, indem Sie z
desselben 32 g Phosphorpentachlorid fügten und die Mischu
Rohr vier bis fünf Stunden lang auf 185 bis 195° erhi
Die Reactionsmasse wurde vom Phosphortrichlorid befreit
dann unter auf 1 cm vermindertem Druck destillirt, wobei
Alles zwischen 200 und 220° überging. Das erstarrte De
wurde mit Petroleumäther gewaschen. Die so erhaltene Kry
masse, welche bei 133 bis 137° schmolz, stellte ein *Durylen*
chlorid, $C_{10}H_{10}Cl_4$, wahrscheinlich $C_6H_2(CH_2Cl)_4$, vor. An W
gab dasselbe bei 175° den gesammten Chlorgehalt in Form
Chlorwasserstoff ab, indem es sich dabei in ein unlösliches
verwandelte. Der vom Tetrachlorid abgegossene Petroleum
hinterliefs beim Verdunsten eine zähflüssige Substanz, i
Durenyltrichlorid enthalten zu sein schien; dieselbe wurde
kochendes Wasser in ein chlorfreies Oel übergeführt, w
hauptsächlich aus *Durenylglycerin* zu bestehen schien.

In einer anderen Mittheilung[2]) gab A. Colson an, daſ
obige *Durylentetrachlorid*, $C_{10}H_{10}Cl_4$, bei 144° schmelze[3]) un
specifische Gewicht 1,479 zeige. Er beschrieb in derselben
zwei aus dem *Hexamethylbenzol* mittelst Phosphorpentach
erhaltene *Hexachloride*, $C_{12}H_{12}Cl_6$; das eine schied sich bei
kalten der Reactionsmasse in abgeplatteten sechsseitigen Pr
aus, welche bei 269° schmolzen und zu sublimiren begannen
bei 15° das spec. Gewicht 1,609 besafsen; das andere blieb i
Phosphortrichlorid gelöst und wurde in Krystallen vom Sch
punkt 147° gewonnen. Dem *ersten Chlorid* wird die Consti
$C_6(CH_2Cl)_6$ zugeschrieben; durch kochendes, alkalisch gem
Wasser wurde es langsam in einen gegen 180° schmelz
chlorfreien Körper übergeführt, welcher durch Säuren äther
wurde, in Alkohol leicht, in Aether wenig, in Wasser noch w
löslich war, einen bitteren Geschmack besafs und von Co
als *sechsatomiger Alkohol* angesprochen wird. Das *andere*

---

[1]) Compt. rend. 102, 1075. Erster Theil einer Abhandlung üb
Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid
S. 628. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 46, 197. — [3]) Auf die abweichend
gabe in der vorstehend besprochenen Arbeit wird kein Bezug genom

ist vielleicht $C_6[(CH_3)_2,(CH_2Cl)_3,CCl_3]$; bei der Zersetzung kalisirtem Wasser lieferte es eine Verbindung, welche die chaften einer *Oxysäure* aufwies.

Schramm [1]) erörterte in einer vierten Mittheilung über influſs des *Lichtes* bei der Einwirkung der Halogene auf tische Verbindungen [2]) die *Bromirung von Mesitylen und ocumol.* — Aus ersterem erhielt Er bei Ausschluſs des s die drei im Kern bromirten Derivate: das von Fittig torer [3]) beschriebene *Monobrommesitylen*, welches bei 226,5 7° siedete, in der Kältemischung erstarrte und dann bei wieder schmolz; das von Süſsenguth [4]) erhaltene *Dibrom-len*, in Nadeln vom Schmelzpunkt 64°, und *Tribrommesitylen*, Eigenschaften den vorhandenen Angaben [5]) entsprachen. er Bromirung im Sonnenlicht entstand nicht das unter kung der Wärme sich bildende Mesitylbromid, sondern, das Halogen zunächst wieder in den Benzolrest [6]), dann eine der Methylgruppen eintrat, das *Monobrommesitylbromid* onstitution $C_6H_2(Br_{[1]},CH_{3[2]},CH_2Br_{[4]},CH_{3[6]})$, ein nicht de-ares und bei —19° nicht erstarrendes Liquidum. Die ur desselben ergab sich folgendermaſsen: es wurde mittelst uren Kaliums in *Monobrommesitylacetat*, dieses durch Ver-g in *Monobrommesitylalkohol*, $C_6H_2Br(CH_3)_2CH_2OH$, über-t; letzterer lieferte sodann bei der Oxydation mit Kalium-nganat die von Schmitz [7]) untersuchte, bei 214° schmel-*p-Monobrommesitylensäure*. Der Monobrommesitylalkohol llisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 66,5°; bei der ation zersetzte er sich gröſstentheils unter Abspaltung von r in Monobrommesitylen und *Monobrommesitylaldehyd* [8]), Producte allerdings nicht isolirt zu sein scheinen. Das brommesitylbromid lieferte, mit einem weiteren Molekül

[1]) Ber. 1886, 212. — [2]) JB. f. 1885, 727 f. — [3]) JB. f. 1867, 704. — f. 1882, 931. — [5]) JB. f. 1867, 705. — [6]) Vergl. die analogen Beob-gen von Colson und Gautier (S. 641). — [7]) JB. f. 1878, 795. — se interessante Umsetzung würde einerseits der Umwandlung des ls in *Acetaldehyd*, andererseits der von Fileti (JB. f. 1884, 955; auch diesen JB. S. 604) beobachteten Spaltung des *Cumináthers* in l und *Cuminol* analog sein. (*C. L.*)

Brom im Sonnenlicht behandelt, *Monobrommesityldibromid*, wahrscheinlich $C_6H_2BrCH_3(CH_2Br)_2$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 122°. — *Pseudocumol* gab bei der im Dunkeln vorgenommenen Bromirung das bei 73° schmelzende *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]})$; ein *Dibrompseudocumol*[1]) in platten, biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 61,3°, und das bei 226° schmelzende *Tribrompseudocumol*[1]). Unter Einwirkung des Sonnenlichtes dagegen entstand durch Behandlung mit 1 Mol. Brom flüssiges, bei —17° nicht erstarrendes *Pseudocumylbromid*, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$, welches freilich in Folge des niedrigen Sonnenstandes — der Versuch wurde zur Winterszeit ausgeführt — mit ein wenig Monobrompseudocumol gemengt erhalten wurde. Ein weiteres Brommolekül führte das Pseudocumylbromid in *Pseudocumylendibromid*, $C_9H_{10}Br_2$, über, welches aus Petroläther in Nadeln krystallisirte, die bei 97 bis 97,5° schmolzen und dann bei 90° wieder erstarrten. Ein drittes Molekül Brom wurde nur noch sehr langsam absorbirt und das resultirende, dickflüssige Oel nicht genauer untersucht.

G. Errera[2]) stellte die drei *Phenyl(normal)propylchloride* (*Monochlorpropylbenzole*) aus den entsprechenden Alkoholen dar, und zwar in erster Linie mit der Absicht, festzustellen, mit welchem derselben die von Ihm[3]) durch Chlorirung siedenden Propylbenzols erhaltene Verbindung identisch sei. — Das *primäre Phenylpropylchlorid*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2Cl$, wurde aus dem bei 237 bis 239° siedenden *Hydrozimmtalkohol*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2OH$[4]), durch dreistündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° bereitet. Es siedete unzersetzt bei 219 bis 220°. In essigsaurer Lösung mit Silberacetat gekocht, erlitt es keine Veränderung; mit alkoholischem Kali gab es *Hydrozimmtäthyläther*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2-OC_2H_5$, der bei 220 bis 222° kochte. — Zur Gewinnung des *secundären Phenylpropylchlorids* der Constitution $C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3$ wurde zunächst das von Rad-

---

[1]) Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 310. — [3]) JB. f. 1884, 539. — [4]) Phenylpropylalkohol; vgl. Rügheimer, JB. f. 1873, 359, 399; v. Miller, JB. f. 1876, 911; f. 1877, 967; Hatton und Hodgkinson, JB. f. 1881, 516.

iszewski[1]) beschriebene *Methylbenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3$, durch Reduction mit Natriumamalgam in *Methylbenzylcarbinol*, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_3$, übergeführt. Letzteres destillirte bei 214,5 bis 215,5°; es war begleitet von einem höher siedenden Product, aus welchem beim Fractioniren an Stelle des darin zu vermuthenden Pinakons in Folge weiter gehender Zersetzung *Allylbenzol* (*α-Phenylpropylen*[2]) und *Stilben*[3]) abgeschieden wurden. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid, oder besser wieder durch dreistündiges Erhitzen mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure auf 135°, wurde das Carbinol sodann in *Methylbenzylcarbinylchlorid*, wie Errera das betreffende Phenylpropylchlorid bezeichnet, umgewandelt. Dasselbe siedete, unter theilweiser Spaltung in Allylbenzol und Chlorwasserstoff, bei 204 bis 207°; die gleiche Zersetzung erfuhr es auch beim Kochen mit alkoholischem Kali, während es beim Erwärmen der essigsauren Lösung mit Silberacetat nicht angegriffen ward. — Das zur Darstellung des anderen *secundären Phenylpropylchlorids*, $C_6H_5-CHCl-C_2H_5$, dienende *Aethylphenylcarbinol*, $C_6H_5-CH(OH)-C_2H_5$, wurde nach dem Vorgange von Barry[4]) durch Reduction von *Aethylphenylketon* (*Propiophenon*), $C_6H_5-CO-C_2H_5$, mit Natriumamalgam gewonnen. Dieses Keton destillirte bei 213 bis 214°, das daneben entstandene *Diäthylketon* bei 101 bis 102°, das Carbinol endlich bei 215 bis 217°. Letzteres wurde durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur esterificirt. Das resultirende Chlorid, *Aethylphenylcarbinylchlorid* genannt, wurde, da es leicht Chlorwasserstoff abspaltete, mit etwas Allylbenzol gemengt erhalten; es destillirte sodann bei 200 bis 205°. Mit alkoholischem Kali erhitzt, gab es gleichfalls Allylbenzol, beim Kochen seiner Lösung in Essigsäure mit Silberacetat dagegen *Aethylphenylcarbinolacetat*, $C_6H_5-CH(OC_2H_3O)-C_2H_5$, eine bei 227 bis 228° siedende Flüssigkeit. — Das oben erwähnte directe *Chlorirungsproduct des Propylbenzols* ist mit dem Methylbenzylcarbinylchlorid identisch.

---

[1]) JB. f. 1870, 626. — [2]) JB. f. 1884, 539. — [3]) Vgl. diesen JB. S. 614. — [4]) JB. f. 1873, 492.

Derselbe[1]) fand, dafs aus dem *Phenylpropylendibromid* (*Dibrompropylbenzol*, *Phenylallyldibromid*), $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_3$ [2]), durch energische Behandlung mit alkoholischem Kali beide Bromatome herausgenommen werden können. Es gelang dies sowohl durch sieben- bis achtstündiges Kochen mit der heifs gesättigten Lösung des Alkali's als auch durch mehrstündiges Erhitzen mit 30 procentiger Lösung im Rohr auf 135°. Das Destillat ging nach mehrfacher Rectification zu einem Theil gegen 190°, zu einem anderen gegen 225° über, doch war eine präcise Abgrenzung nicht möglich. Das höher siedende Product gab auf *Phenylallyl-Aethyläther*, $C_6H_5-CH=C(OC_2H_5)-CH_3$ oder $C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CH_3$, stimmende Zahlen, das niedriger siedende schien im Wesentlichen aus *Methylphenylacetylen*, $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$, zu bestehen.

M. Fileti und F. Crosa[3]) lieferten eine Untersuchung über *Monochlor-* und *-bromcymol* aus Thymol und deren Oxydationsproducte. Zur Bereitung des ersteren, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, nach dem Verfahren von Carstanjen[4]) und v. Gerichten[5]) erwärmten Sie 100 g Thymol (4 Mol.) mit 35 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) und trennten das resultirende Chlorid von dem gleichzeitig entstandenen *Thymolphosphat* durch Destillation. Die Ausbeute an Chlorcymol betrug 24 g. Dasselbe bildete ein leicht bewegliches, dem Cymol ähnlich riechendes Liquidum, von gröfserer Dichte als Wasser, mit dem Siedepunkt 213 bis 214° bei 735,58 mm Druck. Weder mit Natriumamalgam noch mit anderen Reductionsmitteln konnte es entchlort werden. Oxydationsversuche damit hat bereits v. Gerichten[6]) ausgeführt. Fileti und Crosa nahmen auf 10 g Chlorcymol 150 g Salpetersäure, letztere vom spec. Gewicht 1,24 oder 1,29; im ersteren Falle erforderte die Operation 14, im anderen zwei bis drei Tage. Sie ergab drei Säuren, von welchen eine mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte; diese schmolz bei 122 bis 123° und wurde durch Ueberführung in bei 117 bis 118° schmelzende *Cuminsäure* und bei

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 325. — [2]) Perkin, JB f. 1877, 382. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 287. — [4]) JB. f. 1871, 456. — [5]) JB. f. 1877, 405. — [6]) Ebendaselbst und JB. f. 1878, 420.

is 159° schmelzende *Mononitrocuminsäure*[1]) als *m-Monochlor-säure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[3]}, C_3H_{7[4]})$[2]), erkannt. Die mit rdampf nicht übergegangenen Säuren wurden durch Be-ln mit heifsem Benzin getrennt. Die hierin lösliche Säure lz bei 149 bis 150° und war *o-Monochlortoluylsäure*, $CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, COOH_{[4]})$; die unlösliche wurde noch nicht analy-ar aber wahrscheinlich *Monochlorterephtalsäure*[3]). Bei lang- Erhitzen in der Capillare sublimirte dieselbe zwischen 290 10°, ohne zu schmelzen; bei raschem Erhitzen im Probirrohr agegen mit der Sublimation Schmelzung ein. — Zur Darstel-les *Monobromcymols*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, welches von hten[4]) nur in unreinem Zustande in Händen gehabt hatte, aus 45 g Phosphortribromid und 26 g Brom frisch bereitetes horpentabromid mit 100 g Thymol versetzt, das Gemisch nolzen und dann auf dem Sandbade stärker erhitzt; nach igung der Reaction wurde die zähe Masse mit Wasser-en destillirt, welche das weiter zu reinigende Bromcymol ch rissen, gleichzeitig gebildetes *Thymolphosphat* zurück-d. Das Bromid wurde als farblose, stark lichtbrechende gkeit erhalten, deren Geruch, obgleich an den des Cymols rnd, doch weniger angenehm als der des Chlorids war, und Siedepunkt unter einem Druck von 740,9 mm bei 232 bis ag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam blieb auch das ymol durchaus unangegriffen. Die Oxydation wurde mit ersäure verschiedener Concentration, entsprechend den spe-en Gewichten 1,20, 1,29 und 1,39, bewerkstelligt, und zwar n von den verdünnteren Säuren je 150 g, von der stärkeren auf 10 g Bromcymol angewandt. Die Ergebnisse der im nen hier nicht weiter zu beschreibenden Versuche zu-ngefafst, wurden folgende Producte gewonnen: *Monobrom-ymol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]}, NO_2)$, ein um 280° unter Zer-

---

Paternò und Fileti, JB. f. 1875, 589, 747. — [2]) Bezüglich der bei Bildung stattfindenden Umlagerung der Propylgruppe vgl. Fileti, JB. S. 604. — [3]) Diese Resultate sprechen, wie ersichtlich, nicht für die ine Gültigkeit der Remsen'schen Oxydationsregel; vgl. diesen JB. (*C. L.*) — [4]) Vgl. die zweite von Dessen im JB. f. 1878, 420 be-nen Arbeiten.

setzung siedendes Oel; *m-Monobromcuminsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, vom Schmelzpunkt 149 bis 150°, durch Natriumamalgam zu bei 117 bis 118° schmelzender Cuminsäure reducirbar, umgekehrt auch aus dieser durch Bromirung erhältlich; *o-Monobromnitrotoluylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, COOH_{[4]}, NO_2)$, vom Schmelzpunkt 199 bis 200°, deren *Baryumsalz*, $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba . 4H_2O$, in langen Nadeln krystallisirte; endlich *Monobromterephtalsäure*, $C_6H_3Br(COOH)_2$. Letztere stimmte mit der behufs Vergleichung aus m-Monobrom-p-toluylsäure, nach Fischli[1], hergestellten Monobromterephtalsäure[2]) im Wesentlichen überein. Sie bildete, wie diese, mikroskopische Prismen mit lebhafter chromatischer Polarisation. Abweichungen, übrigens unerheblichen Grades, zeigten sich nur bezüglich des Verhaltens beim Erhitzen und der Löslichkeit; die Säure aus Bromcymol schmolz bei 291 bis 292°, erstarrte dann bei 289° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältnifs 0,18:100; die Säure aus Brom-p-toluylsäure schmolz bei 296 bis 297°, wobei sie stärker als die erste sublimirte, erstarrte bei 294° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältnifs 0,11:100. — *o-Monobromtoluylsäure* wurde bei der Oxydation des Bromcymols nicht erhalten. Diese Säure, mit dem Schmelzpunkt 196°, soll aber nach Kelbe und Koschnitzky[3]) aus Deren Bromcymol entstehen, welches demnach die auch dem Bromcymol aus Thymol zukommende Structur besitzen müfste. Fileti und Crosa möchten zur Aufklärung dieses Widerspruchs annehmen, dafs die als o-Bromtoluylsäure angesprochene Substanz entweder die obige o-Bromnitrotoluylsäure oder aber m-Bromtoluylsäure (Schmelzpunkt 203,5 bis 204°) gewesen sei[4]).

---

[1]) JB. f. 1879, 686. — [2]) Vgl. Fileti, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Gegenüber der von den Autoren vorliegender Abhandlung eingeflochtenen Bemerkung, dafs nach Kekulé's Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen nur eine einzige *Monobromterephtalsäure* existiren könne, darf vielleicht daran erinnert werden, dafs dies doch, streng genommen, nur dann richtig ist, wenn *Bindungswechsel* zugegeben wird. (*C. L.*) — [3]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [4]) Letzteres glauben auch Claus u. Christ (vgl. diesen JB.: Sulfosäuren d. aromat. Reihe); Dieselben betonen, dafs die Bildung eines Bromcymols, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, aus gewöhnlicher Cymolsulfosäure den allgemeinen Substitutionsregeln nach unwahrscheinlich sei.

E. F. Ehrhardt [1]) prüfte die Stabilität der *Terpenhydrochloride* im Gaszustande. Beim *Pinenmonohydrochlorid*, aus amerikanischem Terpentinöl, fand Er die *Dampfdichte* (nach V. Meyer's Methode): bei 224° = 80,85, bei 233,9° = 79,15, bei 241,0° = 74,22, bei 250,7° = 69,77, bei 262,5° = 56,23; beim *Camphenmonohydrochlorid* dagegen: bei 225,5° = 47,80, bei 231,7° = 46,2, bei 242,5° = 45,4. Da die theoretische Dampfdichte von $C_{10}H_{17}Cl$ = 86,25 (genauer 86,0) ist, so war also das Pinenhydrochlorid bei 262,5° erst reichlich zur Hälfte, das Camphenhydrochlorid dagegen schon bei 242,5° fast gänzlich *dissociirt*. Das gleiche Verhältnifs für die Beständigkeit dieser Verbindungen hatte Riban [2]) gegenüber der zerlegenden Wirkung des Wassers beobachtet. — Im Anschlufs an Tilden's Versuche [3]) über die Zersetzung der Terpene durch Hitze bestimmte Ehrhardt dann auch bei den Terpenen selbst die *Dampfdichte* für die Temperatur des geschmolzenen Bleies und fand bei *Pinen:* 34,62; bei *Camphen:* 50,5 (Mittel aus 49,5 und 51,5). Da $\frac{1}{2} C_{10}H_{16} = 68$ (genauer 67,85), so war demnach das Pinen vollständig in *Penten*, C_5H_8, gespalten — was mit den Resultaten von Th. Weyl [4]) übereinstimmt — während Camphen erst zu etwa 35 Proc. [5]) zersetzt war. Die *Terpene* selbst verhalten sich folglich bezüglich ihrer Stabilität umgekehrt wie ihre Hydrochloride.

E. Nölting [6]) erhielt *α-Monojodnaphtalin*, welches nach Otto [7]) aus Quecksilberdinaphtyl dargestellt wird, aus Diazonaphtalinsulfat durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure [8]) oder einfacher mit Jodkalium in saurer Lösung. Ein Ueberschufs an Jodwasserstoff ist dabei zu vermeiden, weil ein solcher beim Kochen das entstandene Jodnaphtalin in Naphtalin umwandelt. — Die *Jodderivate* des *Benzols*, *Toluols* und *m-Xylols* wurden dagegen durch siedende Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen.

---

[1]) Chem. News 54, 239. — [2]) JB. f. 1873, 373. — [3]) JB. f. 1884, 550; 1880, 698. — [4]) Verh. physiol. Ges. zu Berlin 1885 bis 1886, Nr. 1, 2; Anat. u. Physiol. (physiol. Abth.) 1886, 182. — [5]) Im Original steht ... 70) Proc. — [6]) Ber. 1886, 135 (Notizen I). — [7]) Und Möries, ... 67, 716. — [8]) Diese Methode ist auch von Meldola angegeben; ... im JB. f. 1885, 750 f. besprochene Abhandlung.

L. Roux[1]) studirte das Verhalten von *α-Monobrom-*, *-chlor-* und *-jodnaphtalin* gegen Aluminiumchlorid. Das *α-Monobromnaphtalin*, durch Bromirung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoffs dargestellt, siedete gegen 280°, schmolz bei etwa 4 bis 5° und erwies sich bei der Ueberführung in die *Pikrinsäureverbindung* als durchaus einheitlich; letztere bildete citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. Das Chloraluminium wurde am zweckmäfsigsten in der Art zur Einwirkung gebracht, dafs es, in der Menge von 15 bis 20 g, der Lösung von 100 g Bromnaphtalin in 300 bis 400 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann das Gemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wurde. Auf diese Weise wurden aufser etwas unverändertem α-Bromnaphtalin, sowie theeriger Substanz, als Zersetzungsproducte einerseits *β-Monobromnaphtalin*, andererseits *Naphtalin* und ein Gemisch mehrerer *Dibromnaphtaline* erhalten. Das Endresultat der Reaction stellte sich demnach als ein Platzwechsel zwischen Brom und Wasserstoff, theils innerhalb eines und desselben Moleküls, theils zwischen zwei Molekülen des Monobromnaphtalins dar; es erinnert in der letzteren Modalität an analoge Erscheinungen, welche v. Dumreicher[2]) am Brom- und am Jodbenzol beobachtet hatte. Das Gemisch der Dibromnaphtaline lieferte bei fractionirter Krystallisation ein solches vom Schmelzpunkt 140°[3]); der Rest schmolz zwischen 60 und 70°. Das *β-Monobromnaphtalin* bildete perlmutterglänzende Schuppen, welche, den von E. Bertrand untersuchten optischen Eigenschaften nach, dem rhombischen System angehören; das specifische Gewicht bei 0° war 1,605; der Schmelzpunkt lag, abweichend von der Angabe von Liebermann und Palm[4]), übereinstimmend dagegen mit derjenigen von Canzoneri[5]), bei 59°, der Siedepunkt bei 280 bis 285°. Die *Pikrinsäureverbindung* krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 79°. Bei der Bromirung des Naphtalins in Gegen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 510. — [2]) JB. f. 1882, 442. — [3]) *δ-Dibromnaphtalin* schmilzt nach Jolin (JB. f. 1877, 414) bei 140,5°. — [4]) JB. f. 1876, 403, 721. — [5]) JB. f. 1882, 449; vgl. auch Brunel, JB. f. 1884, 558; Gasiorowski und Wayss, JB. 1885, 726; Lellmann und Remy, dieser JB.: Diazoverbindungen.

rt von Chloraluminium bildete das β-Monobromnaphtalin sich cht, wenn rasch gearbeitet wurde; anderenfalls entstand es cundär aus dem α-Derivat. — Durch Hinzufügen von 20 g aphtalin zu 300 g Brom, welche mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt waren, wurde beiläufig ein *Hexabromnaphtalin* erhalten, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 252° krystallisirte und wahrscheinlich mit der von Gessner[1]) beschriebenen Verbindung identisch war. — *α-Monochlornaphtalin*, dessen *Pikrinsäureverbindung* bei 137° schmolz, lagerte sich unter dem Einfluſs des Aluminiumchlorids analog in *β-Monochlornaphtalin* um, doch erfolgte die Veränderung in diesem Falle schwieriger, weshalb die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff unterlassen und die Temperatur auf Wasserbadwärme gesteigert werden muſste. Auch wurde das β-Monochlornaphtalin nur in geringer Ausbeute d zwar in Gestalt bei 58° schmelzender Blättchen gewonnen. — as *α-Monojodnaphtalin*, welches eine *Pikrinsäureverbindung* in adeln vom Schmelzpunkt 127° lieferte, wurde wieder in siedender hwefelkohlenstofflösung der Einwirkung des Aluminiumchlorids terworfen und dabei derart zersetzt, daſs sich neben theeriger bstanz Naphtalin und freies Jod in gleicher Molekülzahl (oder Gewichtsverhältniſs von ziemlich genau 1:2) bildeten. — Im nschluſs an diese Versuche wurde noch ein Gemisch von *Monobromnaphtalin* und *Toluol* mit Aluminiumchlorid behandelt; resultirten *Naphtalin* und *Monobromtoluol*, letzteres in isomeren odificationen, unter welchen speciell die *Para*verbindung nachewiesen wurde. Die Reaction bestand also auch in diesem Falle einem Austausch von Brom gegen Wasserstoff. Mit *Benzol* erläuft dieselbe, einem vorläufigen Versuche nach, ganz analog.

L. Solari[2]) studirte die *Dichlornaphtaline* aus *Naphtalintetrachlorid*. Ueber diesen Gegenstand liegen auſser den älteren Untersuchungen Laurent's[3]) Arbeiten vor von Faust und Saame[4]), Krafft und Becker[5]), Widman[6]) und Atterberg[7]). Der erste Theil der Abhandlung von Solari betrifft

[1]) JB. f. 1876, 369. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 15, 363, 469. — [3]) Vgl. JB. f. 1850, 497. — [4]) JB. f. 1869, 483; f. 1871, 485. — [5]) JB. f. 1876, 406. — [6]) JB. f. 1877, 406; f. 1882, 447. — [7]) JB. f. 1877, 410.

hauptsächlich das durch Einwirkung alkoholischen Kalis aus dem Tetrachlorid entstehende *α-Dichlornaphtalin*, für welches die Structurformel $C_6H_2Cl_{\alpha[1]}Cl_{\beta[2]}=C_4H_4$ angenommen wird. Dasselbe bildete seidenglänzende, weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 35 bis 36° und dem Siedepunkt 280 bis 282°. Durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 im zugeschmolzenen Rohr gab es *Dichlordinitronaphtalin*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_2(NO_2)_2$, welches in hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirte. Bei einem Ueberschuſs von Salpetersäure und höherer Temperatur entstand dagegen als Hauptproduct die besonders von Faust[1]) näher untersuchte, bei 183 bis 185° schmelzende *Dichlorphtalsäure*, $C_6H_2(Cl_{[1]}, Cl_{[2]}, COOH_{[3]}, COOH_{[4]})$. Das *Baryumsalz* derselben, $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba$, wurde in wasserfreien Krusten erhalten. Durch Umsetzung des *Silbersalzes* mit den Jodalkylen wurden der *Diäthyläther*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, ein bei 305 bis 315° überdestillirendes Liquidum, und der ebenfalls flüssige *Dimethyläther* bereitet; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure der saure *Monäthyläther*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5, COOH)$, eine innerhalb butterartig aussehender Grundmasse mikroskopische Nadeln ausscheidende Substanz. Das bei 187 bis 189° schmelzende *Dichlorphtalsäureanhydrid* wurde durch Aluminiumchlorid mit Benzol nach der Gleichung $C_6H_2Cl_2(CO)_2O + C_6H_6 = C_6H_2Cl_2(CO-C_6H_5, COOH)$ zu *Benzoyldichlorbenzoësäure*, letztere weiter durch concentrirte Schwefelsäure zu *Dichloranthrachinon*, $C_6H_2Cl_2=(CO)_2=C_6H_4$, condensirt. Dieses bildet braungelbe, kryptokrystallinische Flocken, welche übrigens nicht analysirt zu sein scheinen; sie werden bei 158° flüssig, während das Dichloranthrachinon von Graebe und Liebermann[2]) nach G. Kircher[3]) bei 261° schmilzt[4]). — Durch Einwirkung von Chlor lieferte das α-Dichlornaphtalin in der Kälte *α-Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_4Cl_4$, vom Schmelzpunkt 172°; bei 100 bis 130° dagegen *α-Tetrachlornaphtalin*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_2Cl_2$, vom Schmelzpunkt

[1]) JB. f. 1871, 633. — [2]) JB. f. 1869, 494. — [3]) Inauguraldissertation München 1885. — [4]) Vgl. dagegen die Angabe von Hammerschlag diesen Bericht, weiter unten.

0⁰. Diese beiden Chloride gaben bei der Oxydation wieder
schon erwähnte Dichlorphtalsäure. Das von Widman (siehe
en) beschriebene *isomere α-Dichlornaphtalintetrachlorid* wäre
ch Solari nur ein Gemenge gewesen. — Durch Einwirkung
Hitze auf Naphtalintetrachlorid erhielt Er das bei 118,5°
melzende *δ-Dichlornaphtalin*, daneben zweifelhafte Spuren
α-Verbindung, aber kein *β-Dichlornaphtalin* (vom Schmelz-
nkt 67 bis 68°). Dies steht im Widerspruch mit den Angaben
Krafft und Becker, sowie Widman (l. c.), welche Forscher
ch Solari indessen nur unreines, vielleicht mit α-Derivat
mischtes δ-Dichlornaphtalin in Händen gehabt hätten. Mit
zterem identisch wäre nach Demselben auch das *ι-Dichlor-
phtalin* von Widman. — Solari machte noch darauf auf-
erksam, dafs diejenigen Dichlornaphtaline, welche ein Chloratom
der α-Stellung besitzen, einen um so höheren *Schmelzpunkt*
haben scheinen, je weiter das zweite Chloratom vom ersten
tfernt ist, wie folgende Uebersicht zeigt:

α — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[2]}$	*Dichlornaphtalin*	35 bis 36°
η — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[3]}$	"	48°
β — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[4]}$	"	67 bis 68°
γ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[5]}$	"	107°
δ — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[6]}$	"	118,5°
ζ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$	"	83°

Im zweiten Theil Seiner Arbeit behandelte Derselbe haupt-
ichlich das von Ihm durch Erhitzen des Naphtalintetrachlorids
rhaltene *δ-Dichlornaphtalin*[1]), $C_6H_3Cl_{\alpha[1]}{=}C_4H_3Cl_{\beta[6]}$. Mit dieser
rch Cleve[2]) entdeckten Verbindung ist aufser dem sogenannten
Dichlornaphtalin[1]) jedenfalls auch das von Leeds und Ever-
art[3]) beschriebene Dichlornaphtalin identisch. Solari fand
r die aus nicht zu concentrirter, alkoholischer Lösung in zarten,
isirenden Blättchen krystallisirende Substanz, wie oben an-
geben, den Schmelzpunkt 118,5°. Durch Salpetersäure vom
ec. Gewicht 1,33 wurde dieselbe schon beim Kochen im offenen
lben oxydirt. Hierbei entstand als primäres Umwandlungs-
oduct ein schwer zu reinigendes *Monochlornaphto(-o-)chinon*,

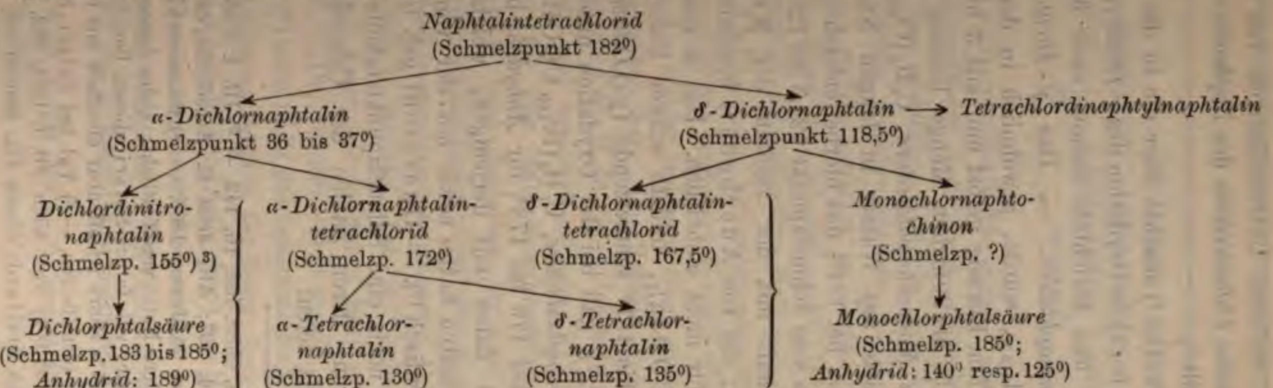
[1]) Siehe oben. — [2]) JB. f. 1876, 405. — [3]) JB. f. 1880, 477.

$C_6H_3Cl\alpha=C_4H_2O_2$, von welchem sich weiterhin ein *Mono-* und ein *Dioxychlornaphtochinon*, $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$ und $C_{10}H_3Cl(OH)_2O_2$, ableiteten, dunkel gefärbte Körper, von welchen der erstere bei 180 bis 200°, der letztere um 90° schmolz. Als Erzeugnifs tiefer eingreifender Oxydation wurde *α-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$ [1]) erhalten. Dieselbe schmolz bei 183 bis 185°, wobei sie in das *Anhydrid* $C_6H_3Cl(CO)_2O$, überging. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 135 bis 140°, nach der Sublimation aber einen solchen von 125°; Solari hält die höhere Zahl für genauer und betrachtet daher die Säure als identisch mit derjenigen von Auerbach [2]). Das *Baryumsalz*, $C_6H_3Cl(COO)_2Ba . 4H_2O$, bildete weifse Häutchen. Der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte *Diäthyläther*, $C_6H_3Cl(COOC_2H_5)_2$, schmolz bei 62 bis 64° und destillirte zwischen 285 und 295°; der daneben entstandene saure *Monäthyläther* krystallisirte in bei 127° schmelzenden Nadeln. Der neutrale und der saure *Methyläther* konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Bei der Chlorirung in Schwefelkohlenstofflösung lieferte das δ-Dichlornaphtalin bei 167,5 bis 168° schmelzendes *δ-Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_6Cl_6$, dessen Krystalle nach Ch. Soret und Duparc dem triklinen System angehören (Verhältnifs der Axen 0,88072 : 1 : 1,12164; Winkel derselben: 93°15′, 115°2′ und 119°20′), und welches durch Salpetersäure wieder zu der oben erwähnten Monochlorphtalsäure oxydirt wurde, wobei gleichzeitig bei 198° schmelzende Flitterchen, ebenfalls von sauren Eigenschaften, entstanden. — Durch Chlorirung des geschmolzenen δ-Dichlornaphtalins bei 125 bis 130° schien *δ-Tetrachlornaphtalin* zu resultiren. Diese schon von Atterberg und Widman [3]) beschriebene Verbindung erhielt Solari auch durch Einwirkung der Hitze auf *α-Dichlornaphtalintetrachlorid* [4]) — welches mit alkoholischem Kali dagegen α-Tetrachlornaphtalin [4]) giebt. Das δ-Tetrachlornaphtalin, $C_6H_2Cl\alpha_{[1]}Cl\beta_{[2]}=C_4H_2Cl\alpha_{[5]}Cl\beta_{[6]}$, krystallisirte in Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 135 bis 136° angenommen wird. —

---

1) Vgl. Alén, JB. f. 1881, 397; auch Guareschi (die beiden folgenden Referate und dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe). — 2) JB. f. 1880, 862. — 3) JB. f. 1877, 407, 409, 411. — 4) Siehe S. 652.

gelber, amorpher Körper [1]), welcher sich in Aether leicht, ... und bei etwa 80° schmolz. Derselbe entstand durch Condensation des schon gebildeten δ-Dichlornaphtalins. Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde er in ein grünes, angenehm riechendes Oel umgewandelt, welches als *Dinaphtylnaphtalin* [2]), $C_{30}H_{20}$, betrachtet wird. — Den wesentlichsten Inhalt Seiner Arbeit fafste Solari in eine Tabelle zusammen, welche in etwas abgeänderter Form hier wiedergegeben sei:



[1]) Derselbe würde etwa den von Goldschmiedt (siehe diesen Bericht S. 632) erhaltenen Condensationsproducten an die Seite zu stellen sein. (*C. L.*) — [2]) Von Solari „*Trinaphtyl*“ genannt. — [3]) Im Original steht hier 135°, was auf einem Druckfehler beruhen dürfte (Vgl. S. 652).

Die weiteren Untersuchungen von J. Guareschi[1]) über *Brom-* sowie *Chlorderivate* des *Naphtalins* sind bereits ausführlich mitgetheilt[2]).

Derselbe[3]) machte über die in der oben erwähnten Arbeit nur kurz berührte Oxydation des *γ-Dichlornaphtalins* ausführlichere Angaben und berichtete sodann auch über die Oxydation des *γ-Dibromnaphtalins.* — Das *γ-Dichlornaphtalin*, $C_6H_3Cl_{\alpha[1]}=C_4H_3Cl_{\alpha[5?]}$, wurde, gewöhnlich in der Menge von 1 g, in 40 bis 50 Thln. Eisessig gelöst und mit 3 bis 3,5 Thln. Chromsäure in der 15- bis 20fachen Menge Eisessig behandelt. Die resultirende *α-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$[4]), krystallisirte aus Wasser in langen Nadeln und schmolz, wie angegeben, bei 184°; das hierbei entstehende *Anhydrid* sublimirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5 bis 125,5°. Die Säure ist daher unzweifelhaft mit der zweiten der Krüger'schen Säuren[5]) identisch; die von Auerbach[6]) beschriebene Säure hält Guareschi für nicht einheitlich. Das *α-monochlorphtalsaure Silber*, $C_6H_3Cl(COOAg)_2$, bildete schwer lösliche Nädelchen. — Das bei 130 bis 131° schmelzende *(γ-) Dibromnaphtalin*, $C_6H_3Br_{\alpha[1]}=C_4H_3Br_{\alpha}$[7]), gab bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen *α-Monobromphtalsäure*, $C_6H_3(Br_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$. Dieselbe schmolz bei 176 bis 178°, ihr *Anhydrid* bei 133 bis 134°. Diese Säure ist daher mit derjenigen, welche Guareschi[8]) schon früher erhalten hatte, sowie mit der von Meldola[9]) beschriebenen identisch[10]). — Guareschi gab in der vorliegenden Abhandlung noch eine Schmelzpunktstabelle über monosubstituirte Phtalsäuren, deren Zahlen der Uebersichtlichkeit wegen hier reproducirt seien:

---

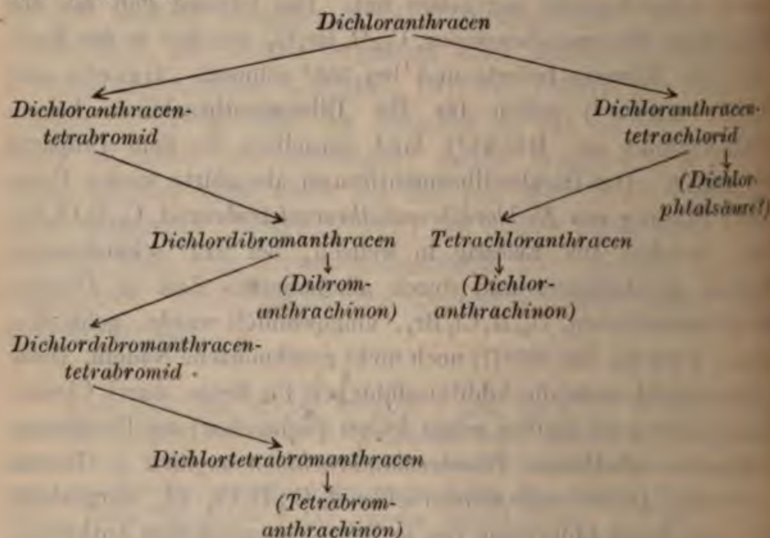
[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 142. — [2]) JB. f. 1885, 760 f. — [3]) Ann. chim. farm. [4] **4**, 137; Atti della R. Accademia, delle Scienze di Torino **21**, Sitzung vom 24. Januar 1886. — [4]) Guareschi hat über dieselbe noch eine besondere Notiz veröffentlicht; siehe diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; vgl. ferner Solari, diesen Bericht S. 654. — [5]) JB. f. 1885, 740. Solari's Säure ist offenbar ebenfalls mit der betreffenden Säure von Krüger zu identificiren. — [6]) Vgl. bei Solari, S. 654. — [7]) JB. f. 1883, 601. — [8]) Daselbst 604; vgl. auch JB. f. 1884, 552. — [9]) JB. f. 1885, 755. — [10]) Vgl. auch Stallard, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

	Monochlor-	Monobrom-	Mononitro-
o-(α-) *Phtalsäure* . . .	184°	176 bis 178°	212°
Anhydrid	124 bis 125,5°	133 bis 134°	?
m-(β-) *Phtalsäure* . . .	148° (?)	138 bis 140° (?)	161°
Anhydrid	95°	60 bis 65°	114°

W. Hammerschlag[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Chlor- und Bromderivate des Anthracens.* Dieselbe, Seiner früheren Arbeit[2]) auf dem nämlichen Gebiete sich anreihend, hat das bei 209° schmelzende *Dichloranthracen*, $C_{14}H_8Cl_2$, zum Ausgangspunkt. Letzteres wurde zunächst in *Dichloranthracentetrabromid*, $C_{14}H_8Cl_2 . Br_4$, diese, den Schmelzpunkt 178° zeigende Verbindung sodann (mittelst alkoholischen Kali's) in *Dichlordibromanthracen*, $C_{14}H_6Cl_2Br_2$, vom Schmelzpunkt 252° übergeführt. Beide Chlorbromderivate sind bereits von Schwarzer[3]) dargestellt, welcher für das erstere indessen einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt angegeben hat. Das letztere gab bei der Oxydation *Dibromanthrachinon*, $C_{14}H_6Br_2O_2$, welches in der Kalischmelze *Alizarin* lieferte und bei 265° schmolz. Graebe und Liebermann[4]) gaben für Ihr Dibromanthrachinon keinen Schmelzpunkt an; Diehl[5]) fand denselben für Sein Präparat bei 236,5°. Das Dichlordibromanthracen absorbirte wieder Brom unter Bildung von *Dichlordibromanthracentetrabromid*, $C_{14}H_6Cl_2Br_2 . Br_4$, welches aus Eisessig in weifsen, bei 212° schmelzenden Nadeln krystallisirte und durch alkoholisches Kali in *Dichlortetrabromanthracen*, $C_{14}H_4Cl_2Br_4$, umgewandelt wurde, goldgelbe, schwer lösliche, bei 380°(?) noch nicht geschmolzene Nadeln. Diese zeigten nicht mehr die Additionsfähigkeit für Brom; durch Chromsäure wurden sie zu dem schon früher (siehe oben) aus Hexabromanthracen erhaltenen *Tetrabromanthrachinon* oxydirt. — Ferner wurde das *Dichloranthracentetrachlorid*, $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$, dargestellt, und zwar durch Chlorirung von in Benzol suspendirtem Anthracen,

[1]) Ber. 1886, 1106. — [2]) JB. f. 1877, 419. — [3]) Daselbst 417. — [4]) JB. f. 1869, 493. — [5]) JB. f. 1878, 656.

wobei zunächst wieder Dichloranthracen entstand[1]). Es bildete weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 187° und wurde durch alkoholisches Kali in *Tetrachloranthracen*, $C_{14}H_6Cl_4$, übergeführt, welches in goldgelben, bei 164° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Gleich zusammengesetzte Chlorverbindungen sind bereits von Graebe und Liebermann (siehe oben), Diehl[2]), sowie Liebermann und Lindemann[3]) erhalten. Hammerschlag scheint für alle diese Derivate Identität zu vermuthen und die zum Theil stark divergirenden Angaben über dieselben auf unreine Beschaffenheit der Präparate zurückführen zu wollen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab das Tetrachloranthracen *Dichloranthrachinon*, $C_{14}H_6Cl_2O_2$, in goldgelben Nadeln, welche in der Kalischmelze reines *Alizarin* lieferten und deren Schmelzpunkt bei 205° lag[4]). Das Dichloranthracentetrachlorid schien durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 zu einer *Dichlorphtalsäure* oxydirt zu werden. — Die genetischen Beziehungen der erwähnten Verbindungen erhellen aus folgender Uebersicht:



[1]) Vgl. Perkin, JB. f. 1871, 488. — [2]) JB. f. 1878, 424. — [3]) JB. f. 1880, 500. — [4]) Vgl. dagegen die Angabe von Kircher, bei Solari, S. 652.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

N. Ssokolow[1]) studirte das Verhalten des *Nitroäthans* gegen Alkalien[2]). Natriumcarbonat wirkte in verdünnter Lösung selbst beim Erwärmen nicht ein; es wurde daher, in möglichst wenig Wasser gelöst, im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 130° zur Reaction gebracht und auf 10 g der Nitroverbindung die gleiche Gewichtsmenge des wasserfreien Salzes angewandt. Beim Öffnen des Rohrs entwich nur eine geringe Menge Gas, Ammoniak machte sich nicht bemerklich. Es hatte sich ein braun gefärbtes *Oel* ausgeschieden, welches nach Zusatz von Aetznatron mit Wasserdampf abdestillirt und dann mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dasselbe hatte die Zusammensetzung C_6H_9NO, womit auch die Dampfdichte stimmte; es siedete unter einem Druck von 772 mm bei 175° und besafs ein specifisches Gewicht = 1. Von Kali wurde es auch in kochender, alkoholischer Lösung nicht angegriffen, ebenso wenig schien Salzsäure darauf einzuwirken. Der Formel nach könnte es das Trivinylderivat des Hydroxylamins sein, doch ist es nach Ssokolow nicht als solches aufzufassen. Daneben hatte sich noch salpetrige Säure gebildet. Nach dem Mengenverhältnifs, in welchem letztere und der ölförmige Körper entstanden waren — die salpetrige Säure wurde mittelst Bleihyperoxyds bestimmt[3]) — schienen dies die einzigen Zersetzungsproducte des Nitroäthans zu sein[4]). Aetznatron, im Verhältnifs 1 : 6 in Wasser gelöst, wirkte auf dasselbe unter Bildung der gleichen Producte ein; mittelst wässerig-alkoholischen Ammoniaks wurde das erwähnte Oel ebenfalls erhalten. — Aus diesen Versuchen zieht Ssokolow den Schlufs, dafs der Stickstoff im *Nitroäthan* weder in der Form der Nitro- oder der Nitritgruppe, noch in derjenigen eines Hydroxylaminrestes vorhanden sei.

Nach P. Alexejew[5]) enthalten die *Nitroderivate der Fettreihe* die sogenannte Isonitrosogruppe oder, was damit gleich-

---

[1]) ...er. (Ausz.) 1886, 540. — [2]) Vgl. V. Meyer und Stüber, JB. f. ... — [3]) Vgl. JB. f. 1862, 580, 581; f. 1864, 699. — [4]) Die Zersetzungs... ist nicht angegeben. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 46, 266.

bedeutend ist, einen zweiwerthigen Hydroxylaminrest. Vor ei ger Zeit hatte Er[1]) bereits für diese Körperclasse die allgemei Formel R=(–O–NOH–)[2]) aufgestellt. Für das *Nitroäthan* hä Er jetzt indessen die Structur CH_3–C(OH)=NOH für wahrschei licher [entsprechend also dem Ausdruck R≡(–OH, =NOH) fü die *primären Nitroverbindungen* überhaupt], wonach jenes a *Isonitrosoalkohol*[3]) erscheint. Diese Auffassung ist ganz analo derjenigen, welche Lossen[4]) neuerdings für die Benzhydroxam säure (resp. Benzoximsäure) befürwortet hat; sie nähert si ferner den Ansichten von Kissel[5]), welcher das Nitroäthan a Acethydroxamsäure, CH_3–CO–NH(OH)[6]), betrachtet, und vo Thomsen[7]), welcher dasselbe für Nitrosoalkohol, CH_3–CH(O –NO, hält[8]). Die Bildung des Nitroäthans findet nach Alexeje in den durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Phas statt: CH_3–CH_2J + NO_2Ag = CH_3–CJ=NOAg + H_2O = C –C(OH)=NOH + AgJ; einen thatsächlichen Anhalt dafür find Er in den Beobachtungen von Brunner[9]) über das Verhalt des Benzyljodids gegen Silbernitrit. Die *Aethylnitrolsäure* b trachtet Er als ein Nitrit der Constitution CH_3–C(OH)=NO(N

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

G. Ciamician und P. Silber[10]) setzten eine Lösung vo *Nitrobenzol* in *Alkohol* der Einwirkung des *Sonnenlichtes* aus. Nac

---

[1]) In der dritten Auflage Seiner „Organischen Chemie", Kiew 1884 — [2]) Auf die tertiären Nitroverbindungen scheint dieselbe kaum anwendbar. — [3]) Resp. *Acetoximsäure*. — [4]) JB. f. 1885, 868. — [5]) JB. f. 1882, 453; 1883, 607; vgl. auch JB. f. 1884, 583. Die Arbeiten wurden in Alexejew' Laboratorium ausgeführt. — [6]) Eine ganz ähnliche Formel hatte übrige schon Geuther (JB. f. 1874, 330) aufgestellt. — [7]) Vgl. Dessen im JB. 1885, 181 f. besprochenen „Thermochemische Untersuchungen", Bd. 4. [8]) Die durch die Formeln CH_3-CO-NH(OH), CH_3-C(OH)=NOH u CH_3-CH(OH)-NO dargestellten Atomgruppirungen können zweifelsoh durch Wasserstoffwanderung und Bindungswechsel leicht in einander üb gehen (*C. L.*). — [9]) JB. f. 1876, 389. — [10]) Ber. 1886, 2899.

fünf bis sechs Monaten wurde zu der Flüssigkeit, welche eine braune Färbung und schwach saure Reaction angenommen hatte, verdünnte Schwefelsäure gefügt und destillirt. Mit den ersten Antheilen des Alkohols ging etwas *Aldehyd* über, nachher fast die Gesammtmenge des Nitrobenzols in unverändertem Zustande. Die rückständige Flüssigkeit wurde alsdann mit Alkali übersättigt und im Dampfstrome weiter destillirt; dabei wurden einige Tropfen schweren Oels gewonnen, in welchem *Anilin* und eine Base von chinolinartigem Geruch enthalten waren. Letztere bestand wahrscheinlich aus *Chinaldin*, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen leicht zu verstehen und etwa durch die Gleichung $C_6H_5NO_2 + 2C_2H_6O = C_{10}H_9N + 4H_2O$ auszudrücken sein würde. — Der beschriebene Versuch wurde veranlafst durch die vorher vom Erstgenannten [1]) gemachte Beobachtung, dafs Alkohol unter dem Einflufs des Sonnenlichtes reducirend auf *Chinon* einwirke. Bezüglich dieser Reaction überzeugten sich Dieselben noch durch den Gegenversuch, dafs sie in der That durch die Insolation bedingt werde.

R. Anschütz und F. Heusler [2]) bewirkten eine partielle Amidirung *mehrfach nitrirter Benzolderivate*, indem Sie zu deren alkoholischer Lösung eine Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter Abkühlung zutropfen liefsen. Mittelst dieses Verfahrens, welches sich an die von Kekulé [3]) beschriebene Methode anlehnt, erhielten Sie aus *m-Dinitrobenzol m-Nitranilin*; ferner aus *o-p-Dinitrotoluol* das von Nölting und Collin [4]) durch Nitriren von o-Toluidin dargestellte *p-Nitro-o-amidotoluol*. Diese Base schmolz, aus Wasser umkrystallisirt, bei 104 bis 105°, ihre *Acetverbindung* [5]) bei 150 bis 151°. Das isomere o-Nitro-p-amidotoluol [6]) vom Schmelzpunkt 78° entstand bei dieser Reaction nicht. Da nun letzteres als alleiniges Product bei der Behandlung von o-p-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium in der Kälte sich bildet, so ergiebt sich daraus eine bemerkenswerthe Divergenz bezüglich des Angriffs-

---

[1]) Dieser JB.: Chinone. — Vgl. auch die Untersuchungen von Klinger; diesen JB.: Ketone. — [2]) Ber. 1886, 2161. — [3]) JB. f. 1866, 552. — JB. f. 1884, 661, 702. — [5]) Daselbst 703. — [6]) Daselbst 660.

punktes der beiden Reductionsmittel [1]). — Wird übrigens der Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Dinitrotoluols unter gleichzeitigem Erhitzen eingeleitet, so resultiren nach der Mittheilung von Limpricht [2]) beide Nitroamidoverbindungen neben einander.

V. v. Richter [3]) prüfte das Verhalten von *p-* und *o-Mononitrotoluol* gegen Chromylchlorid [4]), über dessen Einwirkung auf Cymol Er bereits früher [5]) Mittheilung gemacht hatte. Je 20 g *p-Mononitrotoluol* wurden in 80 bis 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 45 g Chromylchlorid vorsichtig hinzugefügt. Im Laufe einiger Tage fiel dann die *Doppelverbindung* $C_6H_4(NO_2)CH_3 . 2CrO_2Cl_2$ in Form eines dunkelbraunen Pulvers aus, dessen Bildung durch Erwärmen etwas befördert werden konnte. Beim Eintragen in Wasser zersetzte sich dasselbe unter Abscheidung von *p-Mononitrobenzaldehyd*, welcher, von geringen Mengen durch weitergehende Oxydation entstandener *p-Nitrobenzoësäure* auf üblichem Wege getrennt, in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. des Ausgangsmaterials gewonnen wurde. Er schmolz bei 107° und gab mit Dimethylanilin das von O. Fischer [6]) beschriebene Condensationsproduct. Die Nitrirung des p-Mononitrobenzaldehyds zu o-p-Dinitrobenzaldehyd gelang nicht. Ebenso wenig konnte letzterer aus *Dinitrotoluol* und Chromylchlorid erhalten werden; es fand keine Einwirkung statt. — Aus *o-Mononitrotoluol* wurde bei der Behandlung mit Chromylchlorid ebenfalls eine dunkelbraune *Doppelverbindung* gewonnen, deren Spaltung durch Wasser indessen zum gröfsten Theil in der Art verlief, dafs die ursprünglichen Componenten zurückgebildet wurden. Daneben konnten aber als Oxydationsproducte aus der wässerigen Lösung auch

---

[1]) Dieses Verhalten eines mehrfach nitrirten Benzolderivates bei der Reduction bildet sonach ein Gegenstück zu demjenigen mehrfach alkylirter aromatischer Verbindungen bei der Oxydation; vgl. diesen JB. S. 590. (C. L.) — [2]) JB. f. 1885, 874; vgl. auch die daselbst S. 878 f. besprochene Abhandlung von Graeff. — [3]) Ber. 1886, 1060. — [4]) Etard, JB. f. 1877, 326; f. 1878, 319; f. 1881, 234; vgl. auch Bornemann, JB. f. 1884, 1040. — [5]) In Gemeinschaft mit Schlüchner, daselbst 540. — [6]) JB. f. 1881, 452. Ueber den p-Nitrobenzaldehyd vgl. ferner Friedländer, daselbst 808; Basler, JB. f. 1883, 867.

itrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 145°, aus dem unlöslichen e mittelst Natriumdisulfitlösung der *o-Mononitrobenzaldehyd* eschieden werden. Letzterer gab die Indigoreaction von eyer und Drewsen[1]). Vielfach modificirte Versuche, eine sere Ausbeute an dem Aldehyd zu erreichen, führten nicht n Ziel. — Die Einwirkung des Chromylchlorids auf Nitrotoluol 150 bis 170° ist bereits von Etard[2]) studirt worden, nach lchem dabei *Mononitrotoluchinon* entstehen soll; v. Richter ielt bei der Wiederholung dieses Versuchs mit p-Nitrotoluol p-Nitrobenzoësäure, mit deren Eigenschaften übrigens die r jenes Chinon gemachten Angaben nahe übereinstimmen; Zusammensetzung beider Verbindungen würde ja die gleiche ı. Aus Nitrobenzol soll ferner nach Etard[2]) analog *Mono-robenzochinon* resultiren; einen derartigen Körper vermochte och v. Richter nicht zu gewinnen.

H. Goldschmidt und M. Hönig[3]) berichteten über *Mono-ornitrotoluole*, welche beim Nitriren von p- und o-Chlortoluol stehen, sowie über daraus zu erhaltende *Monochlortoluidine*. fanden dabei die Angaben von Engelbrecht[4]) über die Nitri-gsproducte des p-Chlortoluols im Wesentlichen bestätigt, wie übrigens vorauszusehen war, weil die betreffenden Verbin-gen mit ziemlich den gleichen Eigenschaften auch auf anderem ge einerseits von Beilstein und Kuhlberg[5]), andererseits Gattermann und Kaiser[6]) erhalten worden sind. Die weichenden Angaben von Wroblewsky[7]), sowie Henry und dziszewski[8]) klärten sich, wie aus Nachstehendem hervorgeht, in auf, dafs Dieselben ein Gemisch von p- mit o-Chlortoluol arbeitet hatten. — Das *p-Monochlortoluol* war nach der thode von Sandmeyer[9]) dargestellt und siedete bei 155,5°[10]).

---

[1]) JB. f. 1882, 636. Ueber den o-Nitrobenzaldehyd vgl. auch Einhorn, f. 1884, 1038. — [2]) Vgl. die betreffende Note auf voriger Seite. — [3]) Ber. , 2438. — [4]) JB. f. 1874, 382. — [5]) JB. f. 1872, 361. — [6]) JB. f. 1885, 736.) JB. f. 1869, 682; f. 1870, 765; f. 1873, 355. — [8]) JB. f. 1869, 682 f. — 3. f. 1884, 467. — [10]) Die sämmtlichen Siedepunktsangaben in der vor-nden Abhandlung beziehen sich offenbar, auch wenn dies nicht aus-klich bemerkt ist, auf einen Barometerstand von circa 720 mm.

Beim Nitriren mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure entstand neben den Mononitroderivaten viel *Monochlordinitrotoluol*, welches aus Aether in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 76° krystallisirte. Die Bildung desselben konnte indessen vermieden werden, indem so verfahren wurde, dafs zu 100 g des Chlortoluols ein Gemisch von 120 g concentrirter Salpetersäure mit 170 g Schwefelsäure unter Abkühlung hinzugefügt wurde. Aus dem nach einiger Zeit durch Wasser gefällten Oel wurden durch Destillation zwei Mononitroderivate abgeschieden. Das erste, unter einem Druck von 718 mm bei 239,5 bis 240° siedend und aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 38° krystallisirend, war mit dem *p-Monochlor-o-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, Cl_{[4]})$, von Beilstein und Kuhlberg und jedenfalls auch der β-Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte es *p-Monochlor-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, Cl_{[4]})$, welches unter einem Druck von 722 mm bei 237° siedete und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 21 bis 22° erstarrte. Das *Hydrochlorid*, $C_7H_8ClN . HCl$, das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_8ClN . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, und die bei 130 bis 131° schmelzende *Acetverbindung*, $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$, krystallisirten nadelförmig. Wenn bei der Reduction die Temperatur zu sehr stieg, entstand daneben noch eine schwerer flüchtige, feste Verbindung, wahrscheinlich *Dichlor-o-toluidin*. Das andere Product der Nitrirung des p-Chlortoluols siedete bei etwa 250 bis 253°; es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, offenbar, weil es nicht gelungen war, das niedriger siedende Isomere ganz daraus zu entfernen. Doch war es zweifelsohne mit dem *p-Monochlor-m-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, Cl_{[4]})$, von Gattermann und Kaiser, sowie mit der α-Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Dies ergab sich namentlich bei der Reduction, welche neben einem schwer flüchtigen, bei 66° schmelzenden Product, das vermuthlich ein *Dichlor-m-toluidin* war, bei circa 228 bis 230° übergehendes und bei 28° schmelzendes *p-Monochlor-m-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[4]})$ lieferte. Das *Hydrochlorid*, $C_7H_8ClN . HCl$, krystallisirte in Täfelchen, die *Acetverbindung*, $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$, in langen Nadeln

melzpunkt 96 bis 97°. — *o-Monochlortoluol*, aus o-Toluidin
llt und bei 155° siedend, gab ein bei 248 bis 250° über-
s, ölförmiges *Mononitroproduct*, welches bei der Reduction
und Salzsäure ein *Oel* und eine krystallinisch erstarrende
ing lieferte. Ersteres destillirte um 228 bis 236° und
och nicht genauer untersucht; letztere siedete bei 725 mm
wischen 236 und 237° und erwies sich als ein *Monochlor-*
$C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[2]}, NH_2)$. Dieses krystallisirte aus Ligroïn
en Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Das *Nitrat* bildete
welche bei 163 bis 164° schmolzen. Mit dieser Base ist
eifel das feste Chlortoluidin von Wroblewsky, sowie
ınd Radziszewski identisch (siehe S. 663), welches diese
r irrthümlicherweise als Derivat des p-Chlortoluols an-

einer Notiz von E. Nölting[1]) über *Mononitrobenzyl-*
ist in Bezug auf frühere Erörterungen[2]) nur zu erwäh-
s, wie es scheint, Derselbe eine unter besonderen Be-
n bei der Nitrirung des Benzylchlorids statthabende
von Metasubstitutionsproduct, neben Para- und Ortho-
wie solche von Abelli[2]) behauptet war, nicht geradezu
le stellen will.

Bamberger[3]) fand, dafs aus *o-Mononitrobenzylchlorid*
nwirkung von Cyankalium neben dem Nitril der auf diese
n Gabriel und Borgmann[4]) erhaltenen o-Nitrophenyl-
e noch mehrere Condensationsproducte entstehen. Er
dabei so, dafs Er die alkoholische Lösung von 21 g
enzylchlorid zu einer Lösung von 7 g Cyankalium in
asser hinzutropfen liefs, die violettroth gefärbte Flüssig-
rend sechs bis sieben Stunden zum Sieden erhitzte und
t dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser versetzte.
ef eine anfangs ölige, doch bald krystallinisch erstarrende
hervor, welche sich dann mit Büscheln schwach gelber
edeckte. Die gesammte Ausscheidung wurde mit der
00fachen Menge kochenden Wassers behandelt, welches

r. 1886, 137 (Notizen IV). — [2]) JB. f. 1884, 585. — [3]) Ber. 1886,
JB. f. 1883, 1147.

o-Mononitrobenzylcyanid aufnahm und beim Erkalten eine stallisation breiter Nadeln dieser Verbindung ergab. Dies schmolz, in naher Uebereinstimmung mit den Angaben S kowski's [1]), bei 82,5°; mit Alkali gab sie eine tief blauvio Färbung [2]). Der Schmelzpunkt der daraus mit Salzsäure stehenden *o-Nitrophenylessigsäure* wurde bei 137,5° beobac Der vom o-Nitrobenzylcyanid befreite Krystallkuchen bestand größten Theil aus einer in Benzol löslichen Substanz, wel nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem und schließ aus Alkohol, in kurzen, dicken, häufig kugelförmig aggregi weißen Prismen vom Schmelzpunkt 110,5° erhalten wurde. selbe besaß die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3O_4$; sie bildet wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, d Condensation eines Moleküls o-Nitrobenzylcyanid mit einem lekül o-Nitrobenzylchlorid unter dem Einfluß von Cyankal nach der Gleichung: $(NO_2)C_6H_4-CH_2(CN) + CH_2Cl-C_6H_4($ $= (NO_2)C_6H_4-CH(CN)-CH_2-C_6H_4(NO_2) + HCl$, und ist *Dinitromonocyandibenzyl* zu bezeichnen [3]). Gegen Salzsäure der Körper äußerst beständig. Durch Natron, oder be kohlensaures Kalium, wurde er in eine um die Elemente e Moleküls Wasser ärmere *Verbindung* $C_{15}H_9N_3O_3$ übergef welche aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz aus und dann aus Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen Schmelzpunkt 235 bis 238° krystallisirt; sie hat vermuthlich Entstehung einer inneren Oxydation zu verdanken; es sch in ihr nämlich das Imid einer Azoxysäure vorzuliegen [4]). selbe Substanz findet sich auch, an Menge zwar sehr zur tretend, in der ursprünglichen, von den krystallinischen scheidungen abgegossenen, wässerigen Lösung, eine Thatsa welche durch den Kaliumcarbonatgehalt des verwendeten C kaliums leicht zu erklären ist. Der nach dem successiven

---

[1]) JB. f. 1884, 1217. — [2]) Vgl. ähnliche Angaben von Czump (JB. f. 1870, 803) und Perkin (JB. f. 1883, 767). — [3]) Ueber die an Synthese von Dinitrostilbenen vgl. die Arbeiten von Elbs, sowie I selben und Bauer, diesen Bericht, S. 670 u. 671. — [4]) Vgl. Hom JB. f. 1884, 1038.

ln jener Ausscheidungen mit heifsem Wasser und Benzol fslich unlöslich verbleibende Rückstand, dessen Quantität alls nicht bedeutend war, löste sich auch in Alkohol nur g auf, besser in Eisessig, woraus er in gelben Prismen vom ielzpunkt 190,5° krystallisirte. Seine Zusammensetzung ent-h der Formel $C_{22}H_{14}N_4O_5$. Dieses *Condensationsproduct* eht unter dem Einflufs von Kaliumcarbonat aus je einem kül Dinitromonocyandibenzyl und o-Nitrobenzylchlorid, ge- der Gleichung: $C_2(CN)H_3(C_6H_4NO_2)_2 + CH_2Cl{-}C_6H_4NO_2$ $_{22}H_{14}N_4O_5 + HCl + H_2O$, wie auch in diesem Fall durch n besonderen Versuch festgestellt wurde; es dürfte dabei ler ein innerer Oxydationsprocefs anzunehmen sein.

S. Gabriel und M. Koppe[1]) fanden, dafs *Phenylnitro-an*, $C_6H_5{-}CH_2NO_2$, welches Ersterer[2]) aus der Dinatrium-indung des Nitrobenzyloxyphtalids[3]) gewonnen hatte, beim tzen mit rauchender Salzsäure auf circa 150° sich den rein atischen, primären Nitroalkylen ganz gleich verhalte, also enzoësäure und Hydroxylamin gespalten werde. Mit alko-cher Natronlauge gab das Phenylnitromethan einen weifsen, allinischen Brei, der jedenfalls *Phenylnatriumnitromethan* ielt, doch konnte letzteres nicht in reinem Zustande isolirt en. *Phenyldibromnitromethan*, $C_6H_5{-}CBr_2NO_2$, wurde, aller- gemengt mit etwas Phenylnitromethan, durch Einwirkung von wasser auf die erwähnte *Dinatriumverbindung des Nitrobenzyl-talids* erhalten, nach der Gleichung: $\overline{O{-}CO{-}C_6H_4{-}C}(ONa)$ $a(NO_2)C_6H_5 + 2\,Br_2 = 2\,NaBr + C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5$ r_2NO_2. Es stellte eine beinahe farblose Flüssigkeit von endem Geruch vor; mit Zinn und Salzsäure behandelt, ging es nzoësäure über. Bei dem Versuch, das entsprechende Dijod-at durch Hinzufügen von Jod in Jodkaliumlösung zu der rigen Lösung der Dinatriumverbindung zu erhalten, resul-an dessen Stelle eine aus Alkohol in nahezu farblosen, n Nadeln vom Schmelzpunkt 114° krystallisirende *Verbin-*

---

[1]) Ber. 1886, 1145. — [2]) JB. f. 1885, 1493. — [3]) Im Original ist die- als *Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids* bezeichnet.

dung C_7H_5NO oder $C_{14}H_{10}N_2O_2$, welche sich als identisch m[it] dem von Koreff[1]) beschriebenen Oxydationsproduct des Diphenyl[-]glyoxims erwies. Der genannte Chemiker hatte begreiflicherweis[e] die zweite Formel, entsprechend der Structur $C_6H_5-C=NO-NO-C$ $-C_6H_5$, angenommen, indessen könnte der Verbindung auch die erste Formel und die Structur $C_6H_5-C\equiv N=O$ oder C_6H_5- $C=N-O$ zukommen. Durch die Bestimmung der Dampfdichte liefs sich das nicht entscheiden, da bei der Vergasung Umwand-lung in das isomere *Phenylisocyanat* erfolgte[2]).

E. Nölting und C. Geifsmann[3]) berichteten über *Nitro-p-xylole* und daraus zu erhaltende Amidoderivate. Durch 24stün-diges Erwärmen von 20 g p-Xylol mit 80 g rauchender Salpeter-säure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhielten Sie die beiden schon länger bekannten Dinitro-p-xylole[4]), neben welchen das dritte, von Lellmann[5]) entdeckte Dinitroderivat nicht aufgefunden wurde, vermuthlich, weil der Versuch nicht mit gröfseren Materialmengen ausgeführt war. Das bei 94° schmelzende, „würfelförmige“[6]) *Dinitro-p-xylol* gab bei der Re-duction ein in Nädelchen vom Schmelzpunkt 75° krystallisirendes *Diamido-p-xylol*, dessen *Hydrochlorid* mit Eisenchlorid kein Chinon, mit Natriumnitrit dagegen einen Körper vom Verhalten der Azimidoverbindungen lieferte; es lag also ein o-Diamin vor, und das entsprechende Dinitroderivat besitzt die Structur $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[3]}, CH_{3[4]})$. Von alkoholischem Ammoniak wurde letz-teres erst im Rohr bei 150° angegriffen; das dabei entstehende, gelbe *Mononitroamido-p-xylol* ist noch nicht genauer untersucht. Das bei 124° schmelzende, Nadeln bildende *Dinitro-p-xylol* wurde zu einem *Diamido-p-xylol* reducirt, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5 bis 102,5° sublimirte, und dessen *Hydrochlorid*

---

[1]) Dieser JB.: Chinone. — [2]) Diese interessante Umsetzung ist ganz analog der Reaction, durch welche Beckmann (dieser Bericht, Seite 670), vom Diphenylketoxim ausgehend, zum Benzophenylimidchlorid ge-langte. (*C. L.*) — [3]) Ber. 1886, 144. — [4]) Vgl. JB. f. 1881, 399. — [5]) JB. f. 1885, 772. — [6]) Die Krystallform ist monosymmetrisch; vgl. JB. f. 1882, 368, 463.

t Natriumnitrit einen braunen Farbstoff, mit Diaziden chrysoïdinige Producte und mit Nitrosodimethylanilin eine dem Toluylenau von Witt[1]) homologe Verbindung erzeugte; alle diese Reacnen sprechen für ein m-Diamin; dem zu Grunde liegenden nitroderivat kommt daher die Constitution $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, H_{3[4]}, NO_{2[6]})$ zu. Diese Beobachtungen bestätigen somit die esultate, zu welchen schon Lellmann (siehe oben) gelangt ar. — Durch 16 stündiges Erwärmen von 20 g p-Xylol mit 80 g uchender Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure auf dem asserbade wurde das *Trinitro-p-xylol*[2]) gewonnen; dasselbe hmolz bei 139 bis 140°. Es wurde durch drei Tage lang fortsetztes Kochen mit alkoholischem Ammoniak in *Dinitro-p-xylidin* ergeführt, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelznkt 202 bis 203° krystallisirte und bei der Elimination der nidogruppe das m-Dinitro-p-xylol (vom Schmelzpunkt 124°) gab, folglich die Structur $C_6H(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NH_{2[3]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]})$ eigen hatte.

F. Mayer[3]) reducirte *Trinitropseudocumol* durch Einleiten n Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische sung, welche Er dabei auf Siedetemperatur erhitzte. Durch se kleine Abänderung des von Fittig und Laubinger[4]) begten Verfahrens gewann Er zwar nur eine Spur des von Diesen haltenen *Mononitropseudocumidins*, dafür aber, in einer Ausbeute n 50 Proc. der angewandten Substanz, eine *Säure* $C_9H_{12}N_2SO_5$, lche aus der mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung gelblichweifsen Blättern krystallisirte, in Alkohol, Aether, isessig und Schwefelkohlenstoff unlöslich war und bei circa 240° ter gleichzeitiger Verkohlung schmolz. Bei der Bildung dieser äure, deren Constitution noch aufzuklären bleibt, handelt es ch offenbar um ein intramolekulares Oxydationsphänomen. Anasirt wurden noch das *Calcium-*, *Baryum-* und *Bleisalz*, ferner in in rhombischen Tafeln krystallisirendes *Reductionsproduct* der äure, die betreffenden Formeln indessen noch nicht mitgetheilt.

---

[1]) JB. f. 1879, 1174. — [2]) Fittig und Glinzer, JB. f. 1865, 537. — [3]) Ber. 1886, 2312. — [4]) JB. f. 1868, 367.

E. Beckmann[1]) liefs auf *Diphenylacetoxim*, $(C_6H_5)_2C=NOH$[2]), welches Er durch eintägiges Kochen einer weingeistigen Lösung von Benzophenon mit dem Doppelten der stöchiometrisch erforderlichen Menge salzsauren Hydroxylamins in Nädelchen vom Schmelzpunkt 140° gewonnen hatte, ein Gemenge von Phosphorpenta- und -oxychlorid einwirken. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, welche durch Kühlung, am besten mit Eiswasser, gemäfsigt wurde. Nach deren Vollendung wurde die Masse durch Destillation unter vermindertem Druck vom Phosphoroxychlorid befreit und sodann mit der sechs- bis achtfachen Menge Petroläther behandelt, die Lösung abgegossen und, zuletzt im Vacuum, eingedampft. Es hinterblieb ein Oel, welches zu farblosen, rhombischen Tafeln von stechendem Geruch und dem Schmelzpunkt 41° erstarrte. In diesen wurde das von Wallach[3]) entdeckte *Benzanilchlorid* (*Benzophenylimidchlorid*), $C_6H_5-CCl=NC_6H_5$, erkannt; das in erster Phase, nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2C=N(OH)+PCl_5=POCl_3+HCl+(C_6H_5)_2C=NCl$, offenbar entstandene *Benzophenonchlorimid* hatte also eine Umlagerung im Sinne der Gleichung: $C_6H_5-C(C_6H_5)=NCl = C_6H_5-CCl=N(C_6H_5)$ erfahren[4]). Die Ueberführung des Diphenylketoxims in Benzanilchlorid gelang übrigens auch durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid allein, ohne Zusatz von Pentachlorid. Beim Uebergiefsen mit 90 procentigem Alkohol gab das Imidchlorid bei 161° schmelzendes *Benzanilid*, mit Natriummalonsäureäther die von Just[5]) beschriebenen Condensationsproducte: *Anilbenzenylmalonsäureäther* (Schmelzpunkt 75°) und *α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäureäther* (Schmelzpunkt 264° uncorr.).

K. Elbs[6]) brachte eine Notiz über die Bildung von *o-Dinitrostilben*, $(NO_2)C_6H_4-CH=CH-C_6H_4(NO_2)$, aus *o-Nitrobenzyl-*

---

[1]) Ber. 1886, 988. — [2]) Janny, JB. f. 1882, 758; V. Meyer, JB. f. 1883, 611; Spiegler, JB. f. 1884, 844. — [3]) und Hoffmann, JB. f. 1875, 673; siehe auch JB. f. 1876, 791. — [4]) Die Analogie dieses Vorganges mit dem von Gabriel und Koppe beobachteten Umlagerungsfalle ist bereits gelegentlich des Referates über Deren Abhandlung hervorgehoben worden; siehe diesen Bericht S. 668. — [5]) JB. f. 1885, 952, 1343. — [6]) J. pr. Chem. [2] 34, 340.

lorid durch Einwirkung von Kalilauge; eine Reaction, welche lerjenigen ganz analog ist, vermittelst welcher Strakosch[1]) las p-Dinitrostilben erhielt[2]). Genaueres über den neuen Körper wurde noch nicht berichtet, sondern nur mitgetheilt, dafs derselbe durch F. Bauer weiter untersucht werde. — p-Dibromstilben konnte nach derartiger Methode nicht gewonnen werden; das *p-Monobrombenzylbromid* wurde beim Eingiefsen seiner alkoholischen Lösung in wässerige Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen mit alkoholischem Kali aber in *p-Monobrombenzylalkohol*, vom Schmelzp. 69° [3]), und merkwürdigerweise *p-Monobrombenzoësäure-Aethyläther* umgewandelt, an welches letzteren Stelle man bei normalem Verlauf der Umsetzung p-Brombenzyl-Aethyläther hätte erwarten sollen. Der p-Brombenzoësäureester stellte eine farblose, leicht bewegliche, birnenartig riechende Flüssigkeit vor, welche ein höheres specifisches Gewicht als Wasser und unter inem Druck von 713 mm den Siedepunkt 236° (uncorr.) zeigte. leim Verseifen, welches nur schwierig erfolgte, resultirte bei 48° schmelzende *p-Monobrombenzoësäure*.

Derselbe und F. Bauer[4]) führten auch eine Untersuchung ber das *p-Dinitrostilben*, $(NO_2)C_6H_4{-}CH{=}CH{-}C_6H_4(NO_2)$, aus. lei der Darstellung desselben, sowie des als Ausgangsmaterial lienenden *p-Mononitrobenzylchlorids* verfuhren Sie nach den Vorschriften von Strakosch[5]), dessen Angaben über die Eigenschaften des p-Dinitrostilbens sich als exact herausstellten. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wurde ermittelt, dafs 100 Thle. Schwefelkohlenstoff bei 17° 0,209 Thle., 100 Thle. Chloroform bei 19° 1,139 Thle. p-Dinitrostilben aufnehmen. In concentrirter Schwefelsäure löste dieses sich ziemlich leicht, wurde aber durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von Kaliumpermanganat wurde es kaum angegriffen, beim Erwärmen mit

---

[1]) JB. f. 1873, 376. — [2]) Ueber einen ähnlichen Condensationsvorgang gl. Bamberger, dieser Bericht S. 666. — [3]) Jackson und Lowery aben den Schmelzpunkt dieses Alkohols zuerst (vgl. JB. f. 1877, 536) benfalls bei 69° beobachtet; später (siehe JB. f. 1880, 480) gab Ersterer doch dafür 77° an; vgl. auch JB. f. 1881, 395. — [4]) J. pr. Chem. [2] **34**, 3. — [5]) Vgl. das voranstehende Referat, sowie JB. f. 1873, 710.

Chromsäure in Eisessig dagegen zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. In Pulverform zu dünner Schicht ausgebreitet, absorbirte es Bromdämpfe unter Bildung von *p-Dinitrostilbendibromid*, $(NO_2)C_6H_4-CHBr-CHBr-C_6H_4(NO_2)$, einer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger unlöslichen, weifsen, krystallinischen Substanz, die bei der Analyse etwas zu niedrige Zahlen für den Bromgehalt gab. Beim Erhitzen schmolz das Bromid erst über 300°, spaltete jedoch schon von 110° an Bromwasserstoff ab. Durch Kaliumacetat in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung wurde es bei 160° in *p-Dinitrohydrobenzoïndiacetat*, $(NO_2)C_6H_4-CH(O-C_2H_3O)-CH(O-C_2H_3O)-C_6H_4(NO_2)$, umgewandelt, welches sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther ziemlich leicht löste und daraus in gelben Kryställchen erhalten wurde. Letztere bräunten sich bei 210° und schmolzen gegen 340°. Leider waren sie so wenig gut ausgebildet, dafs es sich nicht feststellen liefs, ob auch an diesem Derivat die interessante Isomerie der Hydro- und Isohydrobenzoïnverbindungen sich bethätige. Durch die, wie erwähnt, beim Erhitzen des p-Dinitrostilbendibromids eintretende Bromwasserstoffabspaltung entstand *p-Dinitrotolan*, $(NO_2)C_6H_4-C \equiv C-C_6H_4(NO_2)$, welches in gelben, bei 288° schmelzenden Nadeln sublimirte; es wurde am vortheilhaftesten durch Erwärmen des Bromids mit Natronkalk auf 180°, Ausziehen der Masse mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether erhalten, aus welchem es sich in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers abschied. — Aus dem nach der Krystallisation des p-Nitrobenzylchlorids verbleibenden, *o-Nitrobenzylchlorid* enthaltenden Oele [1]) erhielten Elbs und Bauer durch Erhitzen mit ziemlich concentrirter, wässeriger Kalilauge auf 200° zwei chlorfreie *Säuren*, von welchen die in gröfserer Menge auftretende gelb, die andere braunroth gefärbt war. Dieselben konnten noch nicht völlig von einander getrennt werden; immerhin wurde das Gemisch, in der Voraussetzung, dafs die Verbindungen stellungsisomer mit einander seien, einer Analyse unterworfen, aus deren Ergebnissen indessen eine wahrscheinliche Formel nicht abzuleiten war.

---

[1]) Vgl. Nölting, diesen Bericht S. 665.

R. Anschütz und E. Romig[1]) kamen bei der Fortführung ihrer Untersuchungen[2]) über die *Nitrirungsproducte aus unsymmetrischem Diphenyläthan*, welches letztere Sie nach der Vorschrift von Silva[3]) dargestellt hatten, zu folgenden Resultaten: Die bei 106 bis 107° schmelzenden, farblosen, prismatischen Krystalle der Formel $C_{14}H_{13}NO_3$ sind als *Diphenyläthylenglycolmononitrit*, $(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2(ONO)$, zu betrachten. Die langen, hellgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt früher bei 79 bis 80° gefunden, jetzt aber als thatsächlich bei 87 bis 88° liegend erkannt wurde, besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$ und sind identisch mit der aus dem erstgenannten Product mittelst Acetylchlorids erhaltenen Substanz, deren Schmelzpunkt früher zu 86° angegeben wurde; sie sind als *Diphenylvinylnitrit*, $(C_6H_5)_2C=CH(ONO)$, aufzufassen. Die bei 149° (genauer 148 bis 149°) schmelzenden Krystalle endlich, von tiefgelber Farbe, scheinen nicht $C_{14}H_{12}N_2O_4$, sondern $C_{14}H_{10}N_2O_4$ zu sein, also, gleich der vorigen Verbindung, nicht mehr direct vom Diphenyläthan, sondern vielmehr vom Diphenyläthylen zu deriviren; sie stellen wahrscheinlich das *Diphenylnitrovinylnitrit*, $(C_6H_5)_2C=C(NO_2,ONO)$, vor, werden aber einstweilen kurzweg als „*Dinitrit*“ bezeichnet. Neben diesen Nitrirungsproducten tritt noch *Benzophenon* auf, welches aus jedem derselben durch Oxydation zu erhalten ist. Wie besondere Versuche lehrten, ist das Diphenyläthylenglycolmononitrit das primäre Einwirkungsproduct; aus ihm entsteht, durch Wasserentziehung, das Diphenylvinylnitrit; aus diesem erst in dritter Linie das „Dinitrit“. Das Diphenyläthylenglycolmononitrit wird mit der besten Ausbeute erhalten, wenn 1 Thl. Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 versetzt und das Gemisch nachher noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Diphenylvinylnitrit resultirt vorzugsweise dann, wenn 1 Thl. rauchende Salpetersäure in die nahezu siedende Lösung von 1 Thl. Diphenyläthan in, wie oben, 10 Thln. Eisessig eingetröpfelt wird; das sogenannte „Dinitrit“ endlich dann, wenn

1) Ann. Chem. 233, 327. — 2) JB. f. 1885, 672, 774. — 3) JB. f. 1884, 562.

2,5 Thle. der Salpetersäure zu der kochenden Lösung von 1
des Kohlenwasserstoffs in nur 2 bis 3 Thln. Eisessig hinzugege
werden. — Das *Diphenyläthylenglycolmononitrit* gab keine Kali
verbindung, wie dies ein wahres Nitroderivat jedenfalls get
haben würde. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entst
Kaliumnitrit; daneben bildete sich aber nicht das entspreche
Glycol, sondern Benzophenon; ob die Methylengruppe in Form
Methylalkohol abgespalten war, wurde noch nicht festgestellt.
Das *Diphenylvinylnitrit* war in Petroläther schwer löslich u
wurde aus seinen hiermit versetzten Lösungen in Aether u
Benzol in meſsbaren Krystallen gewonnen, welche nach Hint
dem rhomboëdrischen System angehören, das Axenverhältn
$a : c = 1 : 1,0669$ aufweisen und die Flächen ∞P, $+ R$ und -
zeigen. Eine Kaliumverbindung zu geben, war es ebenso unfä
wie das Diphenyläthylenglycolmononitrit; wie dieses lieferte
mit alkoholischem Kali gekocht, Kaliumnitrit und Benzophen
Diphenylvinylalkohol, resp. Diphenylacetaldehyd, wurde nicht
obachtet. Auffallend beständig verhielt das Diphenylvinylni
sich gegen Salzsäure, durch welche es bei mehrstündigem
hitzen auf 100° nicht angegriffen wurde. Es scheint mit Ben
phenon gelbe, tafelförmige *Mischkrystalle* geben zu können, wel
nach Hintze monosymmetrische Axenstellung besitzen. —
„*Dinitrit*“ konnte auch aus *unsymmetrischem Diphenyläthy*
welches nach dem Verfahren von Demole[1]) bereitet war, du
Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten werden.
Alkohol schoſs es in tiefgelben, dicken Nadeln an; in Petroläth
war es fast gar nicht löslich und krystallisirte aus einer
demselben vermischten Lösung in Aether oder Benzol in Taf
für welche die Messungen von Hintze das monosymmetris
System mit den Elementen $a : b : c = 0,59862 : 1 : 0,81$
$\beta = 50^0 \ 22'$ ergaben. Durch alkoholisches Kali wurde a
dieses Derivat unter Bildung von Kaliumnitrit und Benzophe
zersetzt, wobei auſserdem geringe Mengen eines aus Alk
in Nadeln krystallisirenden Nebenproductes entstanden. I

---

1) JB. f. 1880, 474.

ochen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumacetat lieferte as „Dinitrit“ direct *Benzophenonphenylhydrazid*[1]) vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Concentrirter Salzsäure gegenüber verhielt es sich andererseits ebenso resistent wie das Diphenylvinylnitrit, indem selbst bei 120° keine Einwirkung erfolgte. Durch Behandeln mit einer Lösung von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Alkohol[2]) wurde es zu *Diphenylacetonitril*, $(C_6H_5)_2CH-CN$, reducirt, welches prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 71 bis 72° bildete und unter 12 mm Druck bei etwa 181 bis 184° überdestillirte; daneben entstand noch ein offenbar polymeres *Isodiphenylacetonitril*, $[(C_6H_5)_2CH-CN]x$, welches aus Alkohol, in dem es sich übrigens schwer löste, in Nadeln vom Schmelzpunkt 167 bis 169° zu erhalten war. Die Reduction des „Dinitrits“ (resp. „Nitronitrits“) zu dem Nitril verläuft vielleicht analog wie diejenige Reaction, durch welche Friedländer und Mähly[3]) von der α-p-Dinitrozimmtsäure zum p-Amidophenylacetonitril gelangten. — Das Diphenylacetonitril wurde noch mittelst alkoholischer Kalilauge in *Diphenylacetamid*, $(C_6H_5)_2CH-CONH_2$, Blättchen vom Schmelzpunkte 165 bis 166°, sowie in die bereits durch die Untersuchungen von Jena[4]), Symons und Zincke[5]), sowie Friedel und Balsohn[6]) bekannte *Diphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2CH-COOH$, übergeführt, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 147° gewonnen wurde. Die letztgenannten Chemiker hatten die Säure ebenfalls aus dem Nitril, dieses aus *Diphenylmonobrommethan* und Cyanquecksilber dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande isolirt. Anschütz und Romig wiederholten daher den betreffenden Versuch und fanden das so erhaltene Nitril durchaus identisch mit demjenigen aus dem „Dinitrit“.

A. F. Holleman[7]) untersuchte das feste *Nitrirungsproduct* (Schmelzpunkt 124 bis 125°) *aus Cymol*[8]). Er erhielt dasselbe

[1]) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — [2]) Vgl. Anschütz und Heusler, dieser Bericht S. 661. — [3]) JB. f. 1883, 1186; vgl. auch die im JB. f. 1885, 1505 f. besprochene Abhandlung. — [4]) JB. f. 1870, 708. — [5]) JB. f. 1873, 636; f. 1874, 665. — [6]) JB. f. 1880, 891. — [7]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 184 (Ausz. aus einer der Acad. der Wissenschaften zu Amsterdam gemachten Mittheilung). — [8]) Fittica, JB. f. 1873, 363; Landolph, daselbst 368; v. Gerichten, JB. f. 1877, 861; f. 1878, 435.

in einer Ausbeute von 12 bis 15 Proc. des angewandten Kohle
wasserstoffs und bestimmte die elementare Zusammensetzung
$C_9H_8NO_2$[1]). Ob dieser Ausdruck zugleich die Molekularform
darstelle[2]), konnte auf dem Wege der Dampfdichtebestimmun
nicht ermittelt werden, da bei 160° im Vacuum Explosion er
folgte. Die Entstehung von *p-Toluylsäure* durch Einwirkung vo
Schwefelsäure oder von Natron auf die Verbindung fand sich be
stätigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Essig
säure lieferte dieselbe aufser Ammoniak und einem aromatisch
riechenden, in Wasser kaum löslichen *Oele*[3]) einen in farblosen
platten Nadeln vom Schmelzpunkt 159° krystallisirenden Körper
welcher sich weder in Kalilauge noch in Salzsäure, wenig i
Alkohol, leichter in Benzol löste. Derselbe, nach der Forme
$C_{18}H_{18}O_2$ zusammengesetzt, verhielt sich wie ein *γ-Diketon*, inden
er die nach Paal[4]) und Knorr[5]) von einem solchen ableitbare
Anhydrirungs- resp. Condensationsproducte gab. So wurde e
durch Acetylchlorid in ein jedenfalls der Furfuranreihe angehi
rendes *Anhydroderivat* $C_{18}H_{16}O$ übergeführt, welches in schin
mernden Blättchen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirte. M
Ammoniumacetat und Essigsäure gekocht, erzeugte er eine gut kr
stallisirende, bei 197° schmelzende *Imidverbindung* $C_{18}H_{17}N$, welch
beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure ein rothes Harz li
ferte, sich also als ein Pyrrolabkömmling kennzeichnete. Beim E
hitzen mit Phosphorpentasulfid im zugeschmolzenen Rohr auf 16
bis 170° endlich resultirte eine krystallisirte *Schwefelverbindung* vo
Schmelzpunkt 171°, welche mit Isatin und Schwefelsäure sich grü
färbte; in dieser lag offenbar das entsprechende Thiophenderivat vo

---

1) Hiermit sind v. Gerichten's Zahlen für Kohlenstoff und Wass
stoff in ziemlicher Uebereinstimmung. — 2) Derselbe mufs zweifelsohn
verdoppelt werden, um dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu genüge
(*C. L.*) — 3) Dieses könnte vielleicht identisch sein mit dem von Wid
man und Bladin (dieser JB. S. 601) erhaltenen p-Tolylmethylketo
(*C. L.*) Beiläufig sei noch erwähnt, dafs die von Denselben anme
kungsweise ausgesprochene Annahme, das feste Nitrirungsproduct b
stehe zum gröfsten Theil aus p-Toluylsäure, offenbar auf einem Mifsve
ständnifs beruht. — 4) JB. f. 1884, 1288; f. 1885, 802 (mit Lederer) u
1201. — 5) JB. f. 1884, 948; f. 1885, 805.

E. Lellmann und A. Remy [1]) ist es gelungen, die Natur der durch Nitrirung des α-Acetnaphtalids entstehenden *Mononitroacetnaphtalide* [2]) aufzuklären, wobei sich freilich herausstellte, dafs die von Ersterem [3]) auf Grund von Versuchen W. Schweitzer's gemachten Mittheilungen durchweg der Berichtigung bedürfen. Sie erkannten in dem bei 171° schmelzenden Nitroacetnaphtalid [4]) eine *Molekülverbindung* gleicher Theile *p-Mononitro-α-acetnaphtalid*, $C_6H_4{=}C_4(NH{-}C_2H_3O)_{\alpha[1]}H_2(NO_2)_{\alpha[4]}$, Schmelzpunkt 190° [5]), und *o-Mononitro-α-acetnaphtalid*, $C_6H_4{=}C_4(NH{-}C_2H_3O)_{\alpha[1]}(NO_2)_{\beta[2]}H_2$, Schmelzpunkt 199° [6]). Wird die alkoholische Lösung dieser Molekülverbindung mit der (für den gesammten Acetylgehalt?) genau berechneten Menge in Wasser gelösten Kalihydrats kurze Zeit gelinde erwärmt, so wird nur das p-Nitroacetnaphtalid zerlegt; nach dem Erkalten scheidet sich das entstandene, bei 191° schmelzende *p-Mononitronaphtylamin* [5]) ab; aus dem Filtrate krystallisirt dann nach einigen Tagen das unangegriffene o-Mononitro-α-acetnaphtalid in gelben Nadeln aus. Letztere lieferten, in eisessigsaurer Lösung mit p-Nitro-α-acetnaphtalid gemischt, wieder die bei 171° schmelzende Molekülverbindung. Dafs sie ein Orthoderivat repräsentiren, ging aus ihrem Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure hervor; hierdurch wurden sie in *Naphtylenäthenylamidin*, $C_{10}H_6{=}[-NH-C(CH_3){=}N-]$ [7]), übergeführt, dessen *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{10}N_2 . HCl$, nach der Ausfällung des Zinns in farblosen Nädelchen auskrystallisirte. Diese Base ist bereits von Prager [8]) dargestellt worden; sie wurde als amorphe Masse erhalten und zeigte keinen scharfen Schmelz-

---

[1]) Ber. 1886, 796. — [2]) Vgl. auch Meldola, JB. f. 1885, 750. — [3]) JB. f. 1884, 772. — [4]) Andreoni und Biedermann, JB. f. 1873, 441, 717. — [5]) Liebermann und Dittler, JB. f. 1874, 759 f.; Liebermann, JB. f. 1876, 403; vgl. auch Kleemann, dieser JB.: Amine der aromatischen Reihe. — [6]) Es ist dies diejenige Substanz, welche in der früheren Mittheilung Lellmann's irrthümlich als β-Nitronaphtylamin aufgefafst war; identisch damit ist ferner das dort γ-Nitroacetnaphtalid genannte Derivat. — [7]) In der eben erwähnten Mittheilung irrthümlich als β-Naphtylendiamin bezeichnet. — [8]) JB. f. 1885, 913. Als identisch mit derselben würde sich vermuthlich auch das von Jacobson (JB. f. 1881, 647) erhaltene Aethenylnaphtylendiamin erweisen. (*C. L.*)

punkt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{10}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, war krystallinischer Niederschlag; das flockige *Sulfat*, $C_{12}H_{10}N_2 . H_2S$ schmolz bei 269°; das *Pikrat*, $C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bild Nadeln oder Blättchen mit dem Schmelzpunkt 242°. Die spaltung der Acetylgruppe aus dem o-Nitro-α-acetnaphtalid wu am besten durch sechs Stunden langes Erhitzen mit alkoholisc Kalilauge in berechneter Menge auf 110° erreicht; das gebil *o-Mononitro-α-naphtylamin* [1]) schmolz bei 144°. Beim Kochen überschüssigem Kalihydrat lieferte es purpurrothe Nadeln *Kaliumverbindung*, $C_{10}H_6(OK, NO_2) . H_2O$, des bei 128° schmel den *o-Mononitro-α-naphtols* [2]); durch Elimination der Amidogru aber das bis dahin noch unbekannte *β-Mononitronaphtalin* [3]); d Reduction mit der salzsauren Lösung von Zinnchlorür end *o-(α-β-)Naphtylendiamin* [4]). Letztere Base ist schon von Grie und Lawson [6]), sowie kürzlich auch von Koreff [7]) beschri worden; sie wurde durch Zersetzung der mit Aether übergoss Salze mittelst alkoholischen Ammoniaks und Eindunsten Lösung in kaum gefärbten Krystallen erhalten, deren Schn punkt bei 98,5° lag. Das *Hydrochlorid* war nur schwer mit der Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2 . 2 HCl$ entsprechenden Säuregehal gewinnen; das *Sulfat* zeigte die Zusammensetzung $2 C_{10}H_6(N$ $. H_2SO_4$. — Lawson (siehe oben) war unter Anderem auch dem *α-Mononitro-β-acetnaphtalid* [8]) aus durch Entacetylirung Reduction zu dem o-Naphtylendiamin gelangt. Lellmann Remy wiederholten diesen Versuch und fanden die dabei r tirende Base mit der, wie oben beschrieben, erhaltenen identisch. Das α-Nitro-β-acetnaphtalid wurde bei dieser Gele heit durch C. Klein krystallographisch untersucht, welcher dasselbe das rhombische System mit dem Axenverhältnifs a

---

[1]) Von Lellmann früher als γ-Nitronaphtylamin bezeichnet. selbe tritt an die Stelle des angeblich bei 158° schmelzenden Nitro tylamins von Liebermann und Dittler (siehe vorige Seite). — [2]) dies das γ-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 116°) der früheren Mittheilu [3]) Siehe das folgende Referat. — [4]) Vgl. Lellmann, dieser JB.: Ami aromatischen Reihe. — [5]) JB. f. 1882, 589. — [6]) JB. f. 1885, 1040, 10 [7]) Dieser JB.: Chinone. — [8]) Jacobson, JB. f. 1881, 478, 646; Li mann und Jacobson, JB. f. 1882, 781.

= 0,4317 : 1 : 0,3971 feststellte. — Schliefslich bleibt noch zu erwähnen, dafs durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf etwa 140° aus dem p-Nitro-α-acetnaphtalid das bei 144° schmelzende *p-Mononitro-α-diacetnaphtalid*, $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\alpha[4]}]$ [1]), aus dem o-Nitro-α-acetnaphtalid aber das bei 115° schmelzende *o-Mononitro-α-diacetnaphtalid*, $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\beta[2]}]$ [2]), bereitet wurde. — Die Orientirung über das behandelte Gebiet wird durch die folgende Uebersicht erleichtert werden:

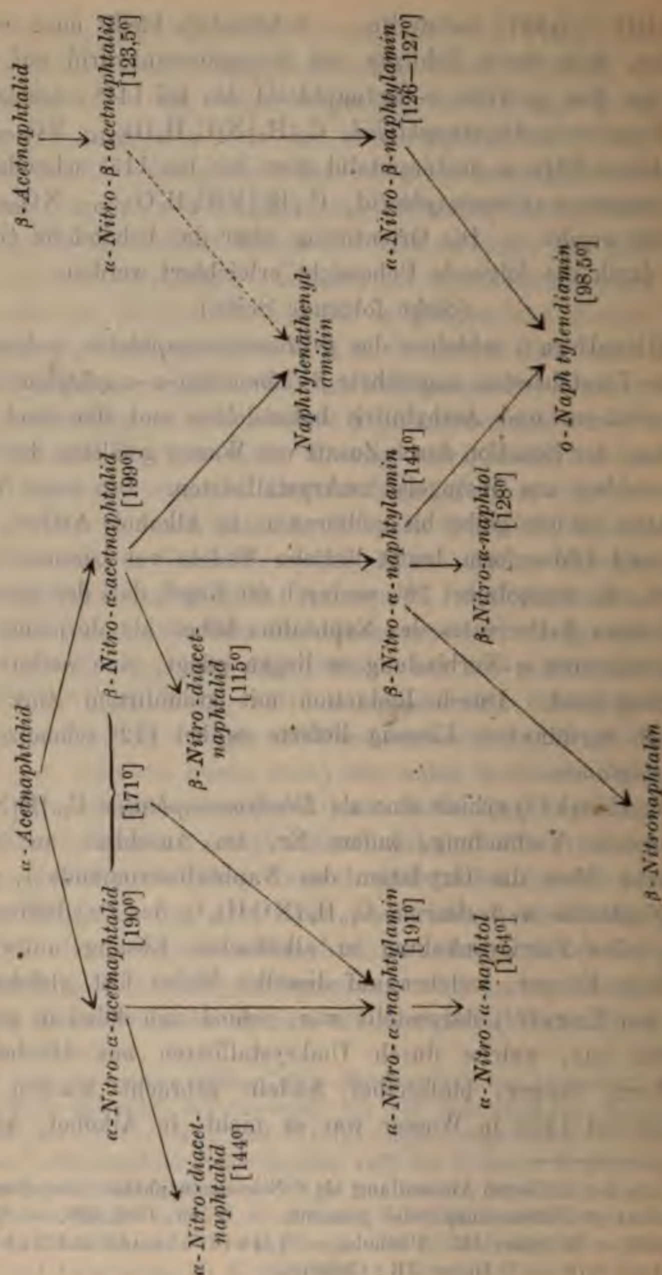
(Siehe folgende Seite.)

Dieselben [3]) erhielten das *β-Mononitronaphtalin*, indem Sie das im Vorstehenden angeführte *β-Mononitro-α-naphtylamin* mit Schwefelsäure und Aethylnitrit behandelten und den nach Beendigung der Reaction durch Zusatz von Wasser gefällten, flockigen Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirten. Das neue Nitronaphtalin bildete gelbe bis gelbbraune, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln von zimmtartigem Geruch. Es schmolz bei 79°, wodurch die Regel, dafs der *Schmelzpunkt* eines β-Derivates des Naphtalins höher als derjenige der entsprechenden α-Verbindung zu liegen pflegt, eine weitere Bestätigung fand. Durch Reduction mit granulirtem Zink und schwach verdünntem Eisessig lieferte es bei 112° schmelzendes *β-Naphtylamin*.

M. Ilinski [4]) erhielt eine als *Dinitrosonaphtalin*, $C_{10}H_6(NO)_2$, bezeichnete Verbindung, indem Er, im Anschlufs an Seine Versuche über die Oxydation des Naphtalinoximimids [5]), auch das *Naphtalin-α-β-dioxim*, $C_{10}H_6(NOH)_2$ [6]), der Oxydation mit Brom oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung unterwarf. Der neue Körper, welcher auf dieselbe Weise fast gleichzeitig auch von Koreff [7]) dargestellt war, schied sich dabei in gelben Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die Form langer, blafsgelber Nadeln gebracht wurden. Er schmolz bei 127°; in Wasser war er nicht, in Alkohol, Aether

---

[1]) In der früheren Abhandlung als δ-Nitroacetnaphtalid bezeichnet. — [2]) Daselbst *β-Nitro*acetnaphtalid genannt. — [3]) Ber. 1886, 236. — [4]) Ber. 86, 349. — [5]) Dieser JB.: Phenole. — [6]) Goldschmidt und Schmid, J. f. 1884, 970. — [7]) Dieser JB.: Chinone.


β-Acetnaphtalid
α-Nitro-β-acetnaphtalid [123,5°]
α-Nitro-β-naphtylamin [126—127°]
Naphtylenäthenyl-amidin
o-Naphtylendiamin [98,5°]
α-Acetnaphtalid
β-Nitro-α-acetnaphtalid [199°]
β-Nitro-α-naphtylamin [144°]
β-Nitro-α-naphtol [128°]
β-Nitro-diacet-naphtalid [115°]
[171°]
β-Nitronaphtalin
α-Nitro-α-acetnaphtalid [190°]
α-Nitro-α-naphtylamin [191°]
α-Nitro-α-naphtol [164°]
α-Nitro-diacet-naphtalid [144°]

und Ligroïn schwer, in Benzol leicht löslich. Auch durch Oxydation des Naphtalindioxims mit verdünnter Salpetersäure konnte er, wie es schien, gewonnen werden. Die weitere Oxydation des Dinitrosonaphtalins zu Dinitronaphtalin gelang dagegen nicht. Ueberhaupt deutete das ganze Verhalten dieser Substanz darauf hin, daſs dieselbe wohl nicht eine eigentliche Nitrosoverbindung darstelle; ihre Structur dürfte vielmehr durch die Formel $C_{10}H_6$ =[-N-O-O-N-] auszudrücken sein, wonach sie als eine Art *Azoxy*verbindung aufzufassen sein würde.

Amine der Fettreihe.

J. Walter[1]) berichtete über die Einführung der *Amidogruppe* mit Hülfe von *Natriumamid*. Er erhielt durch Leiten eines mit *Bromäthyl* beladenen, trockenen Wasserstoffstromes über eben geschmolzenes Natriumamid ein Amin, welches die Carbylaminreaction gab. Analog verhielt sich *Monobrombenzol* bei gleicher Behandlung.

J. Tafel[2]) berichtete über eine neue Darstellungsweise der *primären Aminbasen*, welche darin besteht, Ketone und Aldehyde mit Phenylhydrazin zu combiniren und die in theoretischer Ausbeute so erhaltenen Körper zu reduciren. Hierbei wird nach der Gleichung: $R{=}N_2H-C_6H_5 + 4H = RH-NH_2 + C_6H_5NH_2$ neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin gebildet, ein Vorgang, welchen schon E. Fischer[3]) bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung beobachtet hat. Um die *Phenylhydrazinderivate* der *Ketone* und *Aldehyde* zu reduciren, behandelt man sie in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig. Bis jetzt wurde die Reaction beim *Aethylaldehyd (Acetaldehyd)*,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 132. — [2]) Ber. 1886, 1924. — [3]) Dieser JB., 708 f.

Oenanthol, *Benzaldehyd*, *Zimmtaldehyd*, sowie beim *Aceton*, *Meth*
propylketon und *Acetophenon* ausgeführt und in jedem der Fäl
die entsprechende Aminbase gewonnen. Das Acetonphenylhydr
zin ergab 70 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Isopr
pylamin, die anderen Körper geringere Mengen der betreffend
Amine. *Zimmtaldehydphenylhydrazin* giebt nicht das ungesättig
Amin, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2NH_2$, sondern in Folge weiterer Redu
tion des letzteren Phenylpropylamin, $C_6H_5CH_2{-}CH_2{-}CH_2NH_2$. -
Um *Aethylamin*, $C_2H_5NH_2$, zu erhalten, wird 1 Thl. *Aethylide*
phenylhydrazin[1]) in 5 Thln. 96proc. Alkohol gelöst und unter Kü
lung mit kleinen Portionen 2proc. Natriumamalgam und Eisess
geschüttelt, doch so, dafs letzterer stets im Ueberschusse bleib
Zur Reingewinnung des Aethylamins giefst man die Flüssigke
vom Quecksilber ab, destillirt mit concentrirter Natronlauge, säue
das Destillat mit Schwefelsäure an und verdampft, wobei ei
Theil des neben Aethylamin entstandenen Anilins entweicht. D
syrupöse Rückstand giebt beim Mischen mit viel gepulverte
Aetzkali unter heftiger Erwärmung Aethylamin (45 Proc. d
theoretischen Ausbeute) aus, welches in einer Kältemischung co
densirt werden kann. — Wird *Acetonphenylhydrazin* in alkoho
scher Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so entste
wenig *Isopropylamin* neben viel Ammoniak. Mit Natriumamalga
dagegen läfst sich bei niedriger Temperatur das Isopropylam
ohne gleichzeitige Ammoniakbildung erhalten. Man löst 1 Th
Acetonphenylhydrazin in 16 Thln. 96proc. Alkohol, fügt $2^1/_2$ Thl
Eisessig und das $2^1/_2$fache der berechneten Menge an 0,67pro
Natriumamalgam hinzu. Die Temperatur wird unter 25° g
halten, das gegen Ende der Reaction sich ausscheidende Natrium
acetat durch erneuten Eisessigzusatz wieder gelöst. Die weite
Verarbeitung geschah wie bei der Darstellung des Aethylamin
Die Ausbeute an ganz reinem Isopropylamin (Siedepunkt 31
betrug 70 Proc. der theoretischen. — Zur Darstellung des *Penty*
amins, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}CH_3$, löst man 1 Thl. *Methy*
propylketonphenylhydrazin in 10 Thln. Alkohol, setzt 25 Thl

[1]) JB. f. 1876, 732.

roc. Natriumamalgam und die nöthige Menge Eisessig in
en Portionen hinzu, schüttelt kräftig unter Kühlen und
hrt im Uebrigen wie oben, nur dafs das Gemisch von Pentyl-
- und Anilinsulfat zur Entfernung von wenig beigemischtem
mit Aether gewaschen wird. Es ergaben sich 46 Proc.
theoretischen Menge an Pentylamin, welches Spuren von Ani-
enthielt. Das Product siedete bei 89 bis 91° unter 755 mm
meterstand (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Die Base
t ein leicht bewegliches, stark ammoniakalisch riechendes,
Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen misch-
s Oel. Die Lösung in Wasser reagirt stark alkalisch und
idet auf Zusatz von concentrirter Natronlauge die Base als
wieder ab. Unter den *Salzen* zeichnen sich das *Chlorhydrat*
das *neutrale Oxalat* durch ihr Krystallisationsvermögen aus.
erstere wird aus einer Aetherlösung der Base durch alko-
che Salzsäure in seideglänzenden, in Wasser und Alkohol
t löslichen Nädelchen ausgefällt. Das *neutrale Oxalat* scheidet
aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz der be-
neten Menge einer Oxalsäurelösung in Alkohol als dicker
tallinischer Niederschlag ab, welcher in warmem Alkohol leicht
ch ist und daraus in Blättchen krystallisirt. Auch über-
ssige alkoholische Oxalsäure löst das Salz leicht. Aether
igt dann das *saure Oxalat* in Blättchen nieder. Wasser
nt beide Oxalate leicht auf. Das in hellgelben Nädelchen
tallisirende *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, wird sehr
t von Wasser und heifsem Alkohol, etwas schwerer von
em Alkohol gelöst. — Um *Oenanthylamin* (*Heptylamin*),
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$, zu bereiten, re-
rt man *Oenantholphenylhydrazin* mit Natriumamalgam und
säure, am besten zwischen 25 und 30°. Die Ausbeute be-
sich auf 23 Proc. der theoretischen. Um die Sulfate des
nthylamins und Anilins von einander zu trennen, wurde das
sch mit kaltem Alkohol behandelt, welcher vorwiegend nur
Oenanthylaminsulfat löst. Die durch Alkali aus letzterem
chiedene freie Base nimmt man mit Aether auf und destil-
ie über Baryumoxyd. Sie siedete jetzt bei 153 bis 154°

bei 741 mm Barometerstand, während Hofmann[1]) für das a
Caprylsäure erhaltene Amin 153 bis 155° angab. Das in Wass
ziemlich schwer lösliche *Chloroplatinat* wies den richtigen Plati
gehalt auf. — *Benzylamin*, $C_7H_7NH_2$, läfst sich aus *Benzylide*
phenylhydrazin mit Hülfe von Natriumamalgam und Essigsäu
am besten bei 30 bis 40° darstellen. Nach dreistündiger Ei
wirkung wird mit 5 Vol. Wasser verdünnt, filtrirt, mit Natro
lauge übersättigt und mit Dampf destillirt. Das mit Salzsäu
angesäuerte Filtrat versetzt man, nach starkem Einengen u
Ansäuern, unter guter Abkühlung so lange mit salpetrigsaur
Natriumlösung, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Alka
an Aether kein Anilin (Chlorkalkreaction) mehr abgiebt. Na
Beendigung der Reaction wird alkalisch gemacht und d
Benzylamin mit Aether ausgeschüttelt oder mit Wasserdam
destillirt. — Das seither noch unbekannte *Phenyläthylami*
$C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$, ergiebt sich durch Reduction des *Pheny*
hydrazinacetophenons (12 g), gelöst in Alkohol (50 g), mit 2½ pr
Natriumamalgam (325 g) und der erforderlichen Menge Eises
bei 35°. Die Reingewinnung der Base geschah wie beim Benz
amin. Die Ausbeute betrug 46 Proc. der theoretischen, der Sied
punkt der Base 182 bis 185° bei 741 mm Barometerstand. D
Verbindung bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol u
Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel. Die wässerige Lösu
reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz starker Natro
lauge die Base als Oel ab. Die letztere absorbirt an der L
sehr begierig Kohlensäure, wobei ein krystallinischer, weifser, b
96° schmelzender und in höherer Temperatur in sternförm
gruppirten Nadeln sublimirender Körper entsteht. Die *Sa*
dieses Phenyläthylamins krystallisiren sehr gut. Das *Chlorhydr*
wird aus der Aetherlösung der Base durch alkoholische Salzsäu
als Oel gefällt. Aus der Auflösung des letzteren in Alkoh
scheidet sich auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Tr
bung nach einiger Zeit das Salz in langen, büschelförmig v
einigten Nadeln aus. Diese sind leicht in Wasser und Alkoh

---

[1]) JB. f. 1882, 471.

lich, zerfliefsen nicht an der Luft und schmelzen bei 155°. as *Sulfat*, $(C_8H_{11}N)_2 . H_2SO_4$, resultirt aus alkoholischer Flüssigeit in farblosen, sternförmig gruppirten Blättchen, die in Wasser ehr leicht löslich sind, sich aus heifsem Alkohol gut umkrystalliiren lassen und bei 170° schmelzen. Das *neutrale Oxalat* fällt us der Mischung der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen der Componenten als dichter, weifser, krystallinischer Niederschlag aus. Es löst sich schwer auch in heifsem Alkohol, sehr leicht in Wasser und erscheint aus heifsem, nur wenig verdünntem Alkohol in glänzenden flachen Nadeln. Aus deren Auflösung in überschüssiger alkoholischer Oxalsäure, welche letztere jenes Salz sehr leicht aufnimmt, fällt Aether das *saure Oxalat* in farblosen Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich. — *Phenyl(normal)propylamin*, $C_6H_5CH_2–CH_2–CH_2NH_2$, wurde durch Reduction einer heifs bereiteten und auf 30° abgekühlten Lösung von 20 g *Zimmtaldehydphenylhydrazin* in 300 g Alkohol mit 50 g Eisessig und 700 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam erhalten, welches letztere man in Portionen von 10 bis 20 g unter starkem Schütteln einträgt. Das nach einiger Zeit sich ausscheidende essigsaure Natrium ging auf Zusatz von 20 g Eisessig wieder in Lösung. Darauf wurde mit Natronlauge übersättigt, der Alkohol verjagt, mit Dampf die Base übergetrieben, das Destillat eingedampft und in der oben angegebenen Weise mit Hülfe von salpetrigsaurem Natrium von Anilin befreit. Das nach dem Versetzen mit Alkali in Aether übergehende braune Oel führt man zum Zwecke der Reinigung in alkoholischer Lösung in das *neutrale Oxalat* über, welches sich krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute an diesem betrug 30 Proc. der theoretischen Menge. Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, Aether und vorsichtig concentrirte Alkalilauge hinzugefügt, die Aetherlösung mit festem Aetzkali getrocknet, der Aether verjagt und die Base über Baryt destillirt. Sie siedete fast vollständig bei 215 bis 216° (uncorrigirt, 752 mm Barometerstand). Dieselbe zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, indem sie zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt. Kaltes Wasser löst die Base nicht sehr leicht,

Alkohol wie Aether dagegen in jedem Verhältnisse. Die wässer stark alkalisch reagirende Lösung giebt beim Kochen die Base

P. van Romburgh[1]) machte die Einwirkung der *Wär* auf die *salpetersauren Salze der Amine der Fettreihe* zum Gege stande einer Untersuchung. — *Salpetersaures Dimethylamin* erg beim Erhitzen auf 150 bis 170° eine Entwickelung von Kohle säure und Stickstoff, während ein flüssiges Destillat überging u ein in starker Hitze explodirender, rothbrauner Rückstand i geringer Menge hinterblieb. Die obere Schicht des Destillat erwies sich als *Dimethylnitrosoamin*, $(CH_3)_2N(NO)$[2]). Sie siedet nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 153° (Thermometer i Dampf) unter 774 mm Druck (corrig.). Die Ausbeute betrug 5 bis 54 Proc. der theoretischen. Das zu dem vorstehenden Ve suche verwendete Nitrat war durch Verdampfen seiner wässerig Lösung gewonnen worden und besafs schwach saure Reactio Läfst man ein solches Präparat einige Zeit in einer Atmosphär von *Dimethylamin* liegen, wobei sich das Salz verflüssigt, und d nach die aufgenommene überschüssige Base verdunsten, so find bei 170° keine Gasentwickelung, sondern in der Nähe jen Temperatur eine Explosion statt. — Verdampft man eine Lösun von *Diäthylamin* in Salpetersäure mit einem geringen Ueber schusse an Base, bis die Temperatur sich auf 125° erhebt un erhitzt das im Exsiccator erkaltete *Nitrat* auf 170°, so erfolg eine lebhafte Reaction, bei welcher die Temperatur der Mas auf 210° steigt, und es destillirt das Ganze über. Das Destill scheidet mit Aetzkali das *Nitrosodiäthylamin (Nitrosodiäthylin* vo Geuther[3]) ab. Als das Erhitzen bei 150° vorgenommen wurd stieg die Temperatur rasch auf 170°, es gingen Kohlensäur Stickstoff, ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas und *Diäthyl nitrosoamin* (Nitrosodiäthylamin), $(C_2H_5)_2N(NO)$, über. Letzter ergab sich in guter Ausbeute. — Erhitzt man *salpetersaures Mo methylamin* längere Zeit auf 200°, so entweicht nur Stickstoff u es destillirt wenig über. Der Rückstand explodirt zuweilen.

---

1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 246. — 2) JB. f. 1875, 706; f. 1880, — 3) JB. f. 1863, 408.

Aether nichts ab. — Das syrupöse *salpetersaure Mono-* liefert beim Erhitzen ein brennbares Gas neben sehr wenig re. Gegen das Ende der Reaction entweichen reichlich Dämpfe. Das Destillat riecht nach Carbylamin. — *ures Triäthylamin* zersetzt sich beim Erhitzen sofort. ch auftretenden Dämpfe riechen höchst unangenehm. — *ures Tetraäthylammonium* zersetzt sich erst bei 230°, ohne zen. Dabei verkohlt es und entwickelt wenig Kohlen- brennbares Gas und wahrscheinlich Stickstoff. Das zeigt Amingeruch.

iller [1]) untersuchte die pyrogene Zersetzung der *Amine eihe.* Er liefs zu diesem Zwecke einen regelmäfsigen Dampfes der Amine durch ein leeres, in eine erhitzte eingelegtes Porcellanrohr streichen, welches auf eine n 32 cm erhitzt wurde. Das austretende Gas liefs Er wefelsäure von 20° B. gehen, dann durch Kalilauge von letzt wurde das Gas über Wasser in zwei Glasglocken en. Vor Beginn des Versuches wurde der ganze mit Leuchtgas gefüllt, ebenso vertrieb Er schliefslich zungsproducte durch Leuchtgas. Die angewandte Zer- mperatur wurde am Schlusse der Versuche im Eisen- ch Herausnahme des Porcellanrohres bestimmt. Die ten Amine waren die folgenden. *Mono-*, *Di-* und *Tri- n*, *Mono-*, *Di-* und *Triäthylamin*, *Monoamylamin* und ch von 1 Mol. *Ammoniak* mit 2,65 Mol. *Aethylen.* Die nen und auf 1 Mol. Amin bezogenen Mengen Blausäure, , Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Aethylen, und Benzol, sowie die Zersetzungstemperatur und -dauer iller in einer Tabelle zusammen, betreffs deren auf die handlung verwiesen sei. Er folgert aus den dort an- Resultaten, dafs alle jene Zersetzungen endotherm ird 1 Mol. plötzlich in Bedingungen versetzt, unter wel- icht mehr bestehen kann, so erleidet es eine Reihe von ngen, in welchen die Verbindungen zwischen den Ato-

1) . soc. chim. [2] 45, 438.

men immer mehr und mehr verschieden von den ursprünglichen werden. Diese Umwandlungen setzen sich fort bis zur Bildung von unter den neuen Bedingungen stabilen Molekülen. Die zu diesen Umsetzungen verwendete Zeit mufs die möglich kleinste sein, weil zwischen dem ursprünglichen Molekül und dem aus der Zersetzung hervorgehenden kein stabiler Gleichgewichtszustand für die jene Moleküle zusammensetzenden Atome besteht. Betreffs der weiteren in der Originalabhandlung enthaltenen Erörterungen sei auf dieselbe verwiesen.

S. Kolotow's[1]) Abhandlung über die Einwirkung von *Oxymethylen* auf *Amine* ist in Form einer Correspondenz auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen. In letzterem ist die fehlerhafte Angabe enthalten, dafs die Versuche sich auf Mono-, Di- und Trimethylamin u. s. w. erstreckt hätten, während in Wahrheit die entsprechenden äthylirten Basen verwendet wurden. Dies ergiebt sich übrigens auch aus dem Zusammenhange.

O. Hinsberg[3]) besprach die Constitution der *Aldehydine* (*Aldehydinbasen*), für welche ihr Entdecker Ladenburg[4]) die allgemeine Formel $C_xH_y=[-N-CH(R)-N-CH(R)]$ aufgestellt hatte. Hinsberg hat nun bewiesen, dafs das *Tolubenzaldehydin*[5]) nicht die seither angenommene Formel $C_7H_6=[-N-CH(C_6H_5)_2-N-CH(C_6H_5)]$, sondern die Formel $C_7H_6=[-N=C(C_6H_5)-N(CH_2C_6H_5)=]$ eines *benzylirten Anhydrobenzdiamidotoluols* hat, dafs es also zur Classe der Amidine und speciell zu den Anhydrobasen gehört. Zur Ausführung dieses Beweises führt man das durch Zusammenschmelzen von (o-)m-p-Toluylendiamin[6]) mit Benzoësäure leicht zu erhaltende *Anhydrobenzoyldiamidotoluol* (Schmelzpunkt 240°) mit Hülfe von Benzylchlorid in das *Monobenzylderivat* über, welches sich mit dem Tolubenzaldehydin als identisch erwies. Es wurden 3 g Anhydrobenzoyldiamidotoluol mit etwa 10 ccm Benzol und 1,3 g Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden auf 160° erhitzt

---

[1]) JB. f. 1885, 776. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 253 (Corresp.) — [3]) Ber. 1886, 2025. — [4]) JB. f. 1878, 454 ff. — [5]) JB. f. 1877, 482 (*Dibenzyltoluylendiamin*); f. 1878, 454. — [6]) JB. f. 1871, 715.

nd die beim Erkalten abgeschiedenen grauen Krystallmassen nach Abgiefsen der Benzollösung mit Alkohol gewaschen. Dabei ging wahrscheinlich das Chlorhydrat des *dibenzylirten* Anhydrobenzoyldiamidotoluols in Lösung. Der Rückstand bildete das salzsaure Salz der unveränderten Anhydrobase. Die abgegossene Benzollösung enthielt das Tolubenzaldehydin, welches sich durch Abdampfen, zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Ueberführen in das salzsaure Salz, Zerlegen des letzteren mit Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren der Base aus Alkohol rein gewinnen liefs. Die erhaltenen farblosen, ziemlich grofsen Prismen des *Monobenzylanhydrobenzdiamidotoluols* oder *Tolubenzaldehydins*, $C_{21}H_{18}N_2$, schmolzen bei 195°, lösten sich kaum in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Das *salzsaure Salz*, $C_{21}H_{18}N_2.HCl.H_2O$, bildete weifse, lange, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Salzsäure lösliche Nadeln. Auch die Eigenschaften des *Chloroplatinats* stimmten so vollständig mit denjenigen des Ladenburg'schen [1]) Tolubenzaldehydins überein, dafs an der Identität der beiden Körper nicht zu zweifeln ist. Daraus läfst sich folgern, dafs auch die übrigen Aldehydine substituirte Amidine sind, und dafs ihre Bildung gemäfs der Gleichung $C_xH_y(NH_2)_2 + 2(CHO-R) = C_xH_y=[-N=C(R)-N(CH_2R)-] + 2H_2O$ erfolgt.

A. T. Mason [2]) untersuchte, in wie weit die Reactionsverhältnisse des *Aethylendiamins* und verwandter *Diamine* mit denen der aromatischen o-Diamine übereinstimmen. Mischt man jenes Diamin mit *Phenanthrenchinon* in warmer Eisessiglösung und setzt nach kurzer Zeit Wasser hinzu, so fällt eine krystallinische Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz lichtgelbliche, bei 180,5° schmelzende und bei hoher Temperatur unzersetzt übergehende Nädelchen bildet. Diese lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche schon beim mäfsigen Erwärmen oder durch Wasser schnell zersetzt werden. Die er-

[1]) JB. f. 1878, 454. — [2]) Ber. 1886, 112.

haltene *Base* hat die Formel $C_6H_4-C=N-CH_2-CH_2-N=C-C_6H_4$ $= C_{16}H_{12}N_2$. Auch mit Benzil, Benzochinon und dioxyweinsaurem Natrium reagirt das *Aethylendiamin* leicht unter Bildung stickstoffhaltiger Körper. Mit Cyangas ergiebt es eine krystallinische Substanz.

L. Niemilowicz[1]) machte Mittheilungen „zur Kenntniſs einiger *cholinartiger Verbindungen*". Es wurde die Einwirkung von *Trimethylamin* auf Chloride [*Monochloraceton*[2]) und *Dichlorhydrin*] studirt, um derart möglicherweise neue *ptomaïnartige*[3]) *Substanzen* zu erhalten. — Da Trimethylamin und Monochloraceton bei directer Einwirkung zu heftig auf einander reagiren, so wurde das Chloraceton (1 Thl.) in trockenem, alkoholfreiem Aether (etwa 30 Thln.) gelöst und nach dem Kühlen durch Eis und Kochsalz trockenes Trimethylamin eingeleitet. Es schieden sich weiſse, feine Kryställchen aus. Als die Gewichtszunahme etwa 20 Proc. mehr als die theoretische betrug, wurde die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen. Die mit Aether rasch vollständig ausgewaschenen Krystalle, welche stark hygroskopisch sind, lösten sich äuſserst leicht in Wasser, leicht schon in der Kälte in absolutem Methyl- und Aethylalkohol. Das Product wurde als *Koprinchlorid*, $C_{12}H_{26}N_2O_2 . 2HCl$, bezeichnet. Es konnte wegen seiner groſsen Hygroskopicität nicht in zur Analyse genügend reiner Form erhalten werden. Eine etwa 10 procentige Lösung des Salzes giebt mit phosphormolybdänsaurem und phosphorwolframsaurem Natrium weiſse Fällungen. Der durch concentrirte Tanninlösung hervorgerufene weiſse Niederschlag löst sich in vielem Wasser auf. Jodjodkalium fällt braunroth. Der Niederschlag mit Jodwismuth-Jodkalium ist ziegelroth gefärbt. Bromwasser erzeugt eine gelbe Färbung. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Koprinchlorids fällt das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{14}NOCl)_2 . PtCl_4$, in gelbrothen, anscheinend monoklinen Nadeln von ziemlich lebhaftem Glanze aus. Zu einer krystallographischen Untersuchung

[1]) Monatsh. Chem. 7, 241. — [2]) JB. f. 1872, 454. — [3]) Siehe z. B. JB. f. 1884, 1398 f.

sich das Salz nicht. Dasselbe Salz wurde wiederholt aus
ter Salzsäure umkrystallisirt. Es löst sich schwer in
leichter in heifsem Wasser. Für das *Koprinchlorid* leitet
e aus der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes die
$CH_3COCH_2-N(CH_3)_3Cl$ ab. Aus einer salzsäurehaltigen
des Koprinchlorids scheidet Goldchlorid bald das *Gold-*
ılz, $C_6H_{14}ONCl.AuCl_3$, in feinen, hellgoldgelben Nadeln
h dem Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Salzsäure
ten bei langsamem Verdunstenlassen dicke, stark glänzende
ı, die bei 139,5° unzersetzt schmolzen und die von Palla
ographisch untersucht worden sind. Die Krystalle sind
er Axe *c* entwickelt. Meistens sind es Durchdringungs-
e. Die beobachteten Flächen gehören den drei Pinakoïden
sind genau unter 90° zu einander geneigt. Aus der
n Untersuchung ergiebt sich das pentasymmetrische Sy-
Spaltungsproducte liefsen sich nach Niemilowicz aus dem
hloride nicht gewinnen. Es wurde versucht die Einwir-
n Baryumhydrat, Zinn und Salzsäure sowie feuchtem Sil-
. Das *schwefelsaure Koprin* ist äufserst zerfliefslich. —
er hat die physiologische Wirkung des Koprinchlorids
Die Erscheinungen ähnelten sehr den von Curare her-
fenen, ohne aber mit diesem identisch zu sein. Die
stämme und das Centralnervensystem werden erst in zwei-
ie afficirt. Die Muskeln werden kaum geschädigt, die
äfse stark ausgedehnt. Das Herz schlägt noch lange Zeit
ntritt voller Bewegungslosigkeit aller willkürlichen Muskeln
ie Nervenenden der willkürlichen Muskeln werden direct
sunfähig. — Bei der Einwirkung von *Trimethylamin* auf
hydrin erfolgen neben einander die beiden Reactionen:
$-CH(OH)-CH_2Cl + N(CH_3)_3 = CH_2Cl-CH(OH)CH_2$
$_3)_3Cl$ und $CH_2Cl-CH(OH)CH_2Cl + 2N(CH_3)_3 =$
$) = [-CH_2-N(CH_3)_3Cl]_2$. Das bei der ersten Reaction
nde Product wurde *Sepinchlorid*, das bei der zweiten
e *Aposepinchlorid* genannt. Beide Producte riechen stark
sartig. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht bald
, bald das andere in überwiegender Menge. Wenn trockenes

Trimethylamin (aus 4 g des Chlorhydrats) in eine gekühlte Lö
von *Dichlorhydrin* (6 g) in Aether eingeleitet und dann 48 S
den in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt wird
resultirt eine weifse, glänzende, fein krystallinische Abschei
der beiden Chloride, in welcher das Sepinchlorid stark vorw
Als viel überschüssiges Trimethylamin bei sonst gleichem Op
tionsmodus angewandt wurde, entstand in vorwaltender M
das Aposepinchlorid. Zur Trennung der beiden Chloride w
das mit viel absolutem Aether gewaschene Gemisch derselb
verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lö
von Platinchlorid versetzt. Dabei schied sich bald in rothge
matten, zu Drusen vereinigten Nadeln das *Chloropla*
$(C_6H_{15}ONCl_2)_2 . PtCl_4$, des *Sepinchlorides* aus. Die Mutterl
ergab durch Einengen zunächst ein Gemisch der beiden Pl
doppelsalze, zuletzt in glänzenden, röthlichgelben Körnern
Chloroplatinat, $C_9H_{24}ON_2Cl_2 . PtCl_4$, des *Aposepinchlorids*.
vollständige Trennung der beiden Doppelsalze gelang durch s
matisches, fractionirtes Umkrystallisiren. Das reine Chloropla
des Sepinchlorids bildet ein Aggregat kleiner, hellgelber, wa
freier Schuppen, die kaum in kaltem Wasser, nicht sehr sc
in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser löslich sind. Das aus
Sepinchlorid dargestellte *Golddoppelsalz*, $C_6H_{15}ONCl_2 . AuCl$
in Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus in dünnen T
von fettigem Glanze ab. Es läfst sich aus verdünnter Salzs
umkrystallisiren und ist sehr beständig. Das Salz schmilzt
zersetzt bei 159 bis 162° (uncorr.). Das reine Chloroplatina
Aposepinchlorides bildet morgenrothe, dünne, ziemlich le
glasglänzende Tafeln. Nach E. Palla war eine krystallograph
und eine genaue optische Untersuchung des Salzes nicht mög
Die Krystalle sind doppelbrechend, nicht dichroïtisch. Das
ist in wässeriger Lösung etwas zersetzlich, wobei es Trime
amin und das Chloroplatinat des Sepinchlorids liefert. In
centrirter Salzsäure erfolgt diese Spaltung nicht. Das *Chlor*
$C_9H_{24}ON_2Cl_2 . 2AuCl_3$, des Aposepinchlorids ist in Wasser
verdünnter Salzsäure schwer löslich. Es stellt ein san
mattes, schwefelgelbes Krystallpulver vor, welches sich

Schmelzen zersetzt. — Die aus den resp. Platinsalzen mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abgeschiedenen *Chloride* des *Sepins* und *Aposepins* erschienen aus den eingedampften Filtraten in weifsen Krystallen, deren Reingewinnung wegen ihrer grofsen Hygroskopicität fehlschlug. Beide Salze geben die allgemeinen Alkaloidreactionen. Sie sind physiologisch viel weniger wirksam als das Koprinchlorid.

C. Vincent und J. Chappuis[1]) studirten die Einwirkung der *Alkylchloride* auf Ammoniak und die *Methylamine* in der Kälte. Die angewandten Mengen der Reagentien wurden in gasförmigem Zustande genau abgemessen und gemischt, sodann die Mischungen durch Druck im Apparate von Cailletet[2]) verflüssigt. — *Methylchlorid* und Ammoniak (gleiche Volume) ergaben derart bei gewöhnlicher Temperatur und 25 atm. Druck zunächst eine gleichförmige Mischung, die sich rasch trübte. Nach 48 Stunden waren die beiden Körper fast total verschwunden und es fand sich vorwiegend Chlorammonium neben *salzsaurem Trimethylamin* in festem Zustande vor, sowie ferner etwas *salzsaures Monomethylamin*. Die Reaction läfst sich durch die Gleichung ausdrücken: $4 NH_3 + 4 CH_3Cl = 2 NH_4Cl + NH_2(CH_3).HCl + N(CH_3)_3.HCl$. Läfst man dagegen in geschlossenem Gefäfse eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol in der Kälte mit Chlormethyl stehen, so scheidet sich Chlorammonium in Krystallen ab und die Mutterlauge enthält nur *Tetramethylammoniumchlorid*. — Das aus *Methylchlorid* und *Monomethylamin* unter Druck, wie oben angegeben, erhaltene Product besteht aus salzsaurem Monomethylamin und Tetramethylammoniumchlorid. Es enthält weder Salmiak noch auch salzsaures Di- oder Trimethylamin. Der Vorgang entspricht der Gleichung $3 NH_2(CH_3) + 3 CH_3Cl = 2 NH_2(CH_3).HCl + N(CH_3)_4Cl$. — Chlormethyl und *Dimethylamin* erzeugten Tetramethylammoniumchlorid und *salzsaures Dimethylamin*, nach: $2 NH(CH_3)_2 + 2 CH_3Cl = NH(CH_3)_2.HCl + N(CH_3)_4Cl$. Salmiak bildete sich nicht. —

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 496; Compt. rend. 102, 436. — [2]) JB. f. 1882, 56.

Chlormethyl und *Trimethylamin* lieferten ausschliefslich Tetramethylammoniumchlorid, gemäfs der Gleichung $N(CH_3)_3 + CH_3Cl = N(CH_3)_4Cl$. Bei dieser Reaction wird viel *Wärme* frei. — *Aethylchlorid* ergab von den mit Chlormethyl erhaltenen völlig verschiedene Resultate, indem es bei gewöhnlicher Temperatur und unter 50 atm. Druck mit Ammoniak nicht reagirte. Auch beim Erhitzen auf 175°, wobei der Druck auf 70 atm. stieg, erfolgte keine Einwirkung. Ein geringer Zusatz von Alkohol blieb ohne Erfolg, wenn in der Kälte mit einem Druck von 50 atm. operirt wurde. In alkoholischer Lösung reagiren Aethylchlorid und Ammoniak langsam auf einander, unter Abscheidung von Krystallen. — Auch Chloräthyl und *Trimethylamin* (gleiche Volume) reagiren unter 50 atm. Druck nicht mit einander. — Ebenso wirkt *normales Propylchlorid* nur in alkoholischer Lösung, und zwar äufserst langsam, in der Kälte auf Ammoniak ein. — Dieser Unterschied im Verhalten des Chlormethyls gegenüber demjenigen des Aethyl- und Propylchlorids zu den Aminen findet eine Erklärung in der verschiedenen Constitution des Carbinols und der übrigen Alkohole.

C. Vincent [1]) beschrieb die qualitativen Reactionen wässeriger Lösungen von *Dipropylamin* mit *Metallsalzen*. Es sei auf das Original verwiesen.

Derselbe [2]) berichtete über die *normalen Propylamine*. Er stellte ein Gemisch dar von *Mono-*, *Di-* und *Tripropylamin* durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Druck von 1 Thl. Propyljodid und 1,5 Thln. mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol, Verdampfen der Flüssigkeit und Destilliren mit Kalilauge. Die bis 78° übergehende Fraction enthielt vorwiegend das Mono-, die über 78 und bis 156° siedende vorwiegend das Di- neben wenig Tripropylamin. Die erstere Fraction gab nach Zusatz von Alkohol mit der geeigneten Menge Oxalsäureäthyläther unter starker Selbsterhitzung *Dipropyloxamid* (Schmelzpunkt 161,5° [3])), welches sich beim Erkalten in grofsen Nadeln auschied. Dieser Körper

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 287. — [2]) Compt. rend **103**, 208. — [3]) Wallach u. Schulze, JB. f. 1880, 522.

sublimirt leicht in langen Nadeln. Er löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol. Unter der Einwirkung von Kalilauge liefert er *normales Monopropylamin* (Siedepunkt 49° bei 758 mm Barometerstand, reducirt auf 0°). Man mischt zu diesem Zwecke das Dipropyloxamid mit 1 Thl. Alkohol. — Die von 78 bis 156° übergegangene Fraction wurde mit Wasser versetzt, mit Salzsäure gesättigt und nach dem Verdampfen (schliefslich bei 105°) der Rückstand mit 1 Thl. Natriumnitrit in concentrirter Lösung erhitzt, sodann die Flüssigkeit im Vacuum bis zur Trockne abdestillirt. Die auf dem Destillate schwimmende Oelschicht bestand aus *Nitrosodipropylamin* und *Tripropylamin*. Dieselbe wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und von Neuem im Vacuum destillirt, wobei das Nitrosodipropylamin, $N(C_3H_7)_2NO$, überging, während reines schwefelsaures Tripropylamin zurückblieb. Das Nitrosodipropylamin ist eine hellgelbe, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche und bei 205,9° (corr., 758 mm Druck, reducirt auf 0°) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,931 bei 0°. Das Nitrosodipropylamin löst sich sofort und unter Temperaturerhöhung in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade wird unter lebhafter Reaction Dipropylamin regenerirt und es entsteht chlorsalpetrige Säure. Das aus dem so gewonnenen Chlorhydrat durch Kalilauge abgeschiedene *normale Dipropylamin* siedet nach dem Trocknen über Aetzbaryt bei 97,5° (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf 0°) und hat die Dichte 0,756 bei 0°. Es besitzt starken ammoniakalischen Geruch, brennt mit leuchtender Flamme und löst sich schwer in Wasser (4,86 Proc. bei 23°), namentlich in der Hitze. — Das aus einem obigen Sulfat abgeschiedene *normale Tripropylamin* siedet bei 156,4° (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf 0°), löst sich fast nicht in Wasser (0,6 Proc. bei 20°), riecht schwach ammoniakalisch, brennt mit stark leuchtender Flamme und hat bei 0° die Dichte 0,771.

E. Fischer und H. Koch[1]) haben *Harnstoffe* des *Trimethylen-* und *Aethylendiamins* dargestellt. Zur Gewinnung der ersteren

[1]) Ann. Chem. 232, 222.

Base ist Ihre[1]) Methode empfehlenswerther, als die von Lellmann und Würthner[2]) befolgte, etwas von jener abweichende. Das *Pikrat* der Base ist schwer löslich und fällt aus wässerigen Lösungen der Base oder ihrer Salze auf Pikrinsäurezusatz als gelber voluminöser Niederschlag aus. Aus heifsem verdünntem Alkohol erscheint es in feinen gelben Krystallen, die sich bei etwa 200° zersetzen. — Beide obige Basen fällen aus wässerigen Lösungen von Eisenchlorid das Oxydhydrat, von salpetersaurem Kobalt einen grünlichblauen, im überschüssigen Fällungsmittel mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid geben sie weifse, rasch krystallinisch werdende, in Wasser fast unlösliche Fällungen. Gegen Silbernitrat verhalten sie sich wie Ammoniak. Aus Kupfersulfatlösung fällen sie einen blaugrünen, im Ueberschusse der Basen mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. Alkohol scheidet aus einer solchen Lösung ein violettes krystallinisches Salz ab. Die Niederschläge mit Nessler's Reagens sind rein weifs. Die mit Kaliumwismuthjodid erzeugte schön rothe Fällung krystallisirt aus schwach angesäuertem heifsem Wasser in Blättchen. — Eine neutrale Lösung der Salze des *Trimethylendiamins* reagirt mit salpetrigsaurem Natrium selbst in der Wärme anscheinend nicht. Auf Zusatz von wenig freier Salzsäure tritt aber sofort starke Gasentwickelung ein. Die trockene Base reagirt lebhaft mit Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge giebt sie keinen Isonitrilgeruch. In der Wärme erzeugt dieselbe mit Oxalsäureäthyläther ein in Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Product. — *Trimethylencarbamid*, $C_4H_8N_2O$, entsteht beim sechsstündigen Erhitzen von 74 Thln. (1 Mol.) trockenen Trimethylendiamins mit 118 Thln (1 Mol.) Aethylcarbonat in geschlossenem Rohre auf 180°; es scheidet sich beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln aus. Der aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Harnstoff schmilzt bei 260° und läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Er wird leicht von Wasser, schwer von kaltem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Die neutral

[1]) JB. f. 1884, 606. — [2]) JB. f. 1885, 784.

eagirende wässerige Lösung läfst beim Verdunsten den Körper n schönen farblosen Prismen krystallisiren und ihn auf Zusatz starker Alkalilaugen in feinen Nadeln ausfallen. Salpeter- oder Oxalsäure fällt sie nicht. Wird das Carbamid mit 4 Thln. Kaliumdichromat, 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser einige Stunden unter Rückflufs erhitzt und die Lösung eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten feine, bei etwa 275° schmelzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung $C_4H_4N_2O_2$ zu haben scheinen. — Nach der Gleichung $2C_3H_6(NH_2)_2 + 2C_2H_5CO_2Cl = C_3H_6(NH_2.HCl)_2 + C_3H_6(NH-CO_2C_2H_5)_2$ entsteht aus *Trimethylendiamin* und *Aethylchlorocarbonat* glatt *Trimethylendiurethan*, $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2$, wenn eine Lösung des Chlorocarbonats in 10 Thln. absoluten Aethers mit einer ätherisch-alkoholischen Solution der Base versetzt wird, bis eine filtrirte Probe durch keins der Agentien gefällt wird. Das Filtrat vom salzsauren Trimethylendiamin hinterläfst das Urethan als ein nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Oel. Der Körper schmilzt bei 42°, siedet unter 30 mm Druck unzersetzt bei etwa 210°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroïn, fast nicht in Wasser. Derselbe wird leicht von verdünnten Säuren aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. Aus der Aetherlösung resultirt die Verbindung beim Verdunsten in schönen farblosen Prismen. Beim Erhitzen gröfserer Mengen der Substanz unter gewöhnlichem Druck entstehen unter heftiger Gasentwickelung u. a. das obige Trimethylencarbamid und Aethylcarbonat, anscheinend nach der Gleichung $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2 = C_3H_6(NH)_2CO + CO(OC_2H_5)_2$. — *Trimethylendicarbamid*, $C_3H_6(NHCONH_2)_2$, entsteht durch Umsetzung der neutralen Salze des Trimethylendiamins mit Kalium- oder Silbercyanat. Zweckmäfsig erhitzt man eine verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem, frisch bereitetem Silbercyanat etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade, fällt aus dem Filtrate etwas Silber durch Schwefelwasserstoff, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem Alkohol aus. Letzterer läfst den Harnstoff n weifsen, bei 182° schmelzenden Nadeln auskrystallisiren, welche ich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Aether

lösen. — *Aethylencarbamid*, $C_2H_4(NH)_2CO$, bildet sich beim Erhitzen von Aethylendiamin mit Kohlensäure-Aethyläther auf 180°. Der beim Erkalten in weifsen Nadeln sich ausscheidende Harnstoff schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Chloroform bei 131°. Er löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol, schwer in Aether. *Aethylendiurethan*, $C_2H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$, wurde wie das entsprechende Trimethylendiaminderivat dargestellt. Das durch Destillation unter einem Druck von 30 mm gereinigte Product krystallisirte aus heifsem Wasser in schönen, farblosen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in selbst heifsem Wasser. Mit Wasser erhitzt, schmilzt es weit unterhalb 100°.

L. Dobbin und O. Masson [1]) studirten die Einwirkung der *Halogene* auf *Salze des Tetramethylammoniums*. — Das Verhalten von Jod gegen Tetramethylammoniumjodid ist schon von Weltzien [2]) beschrieben worden. — Werden das trockene *Bromid* und *Chlorid* des Tetramethylammoniums mit alkoholischer *Jod*lösung geschüttelt, so resultiren Flüssigkeiten, die beim Verdampfen kleine Krystalle hinterlassen. Die aus dem Bromide erhaltenen waren orangefarbig, zerflossen etwas an der Luft und gaben dabei rasch Jod ab, indem das ursprüngliche Bromid hinterblieb. Die aus dem Chloride gewonnenen Krystalle waren hellgelb und verloren an der Luft rasch Jod, indem das Chlorid selbst als sehr zerfliefsliche Masse zurückblieb. — Krystalle von *Tetramethylammoniumjodid* werden in Contact mit *Brom*dampf sofort braun und entwickeln bei Berührung mit flüssigem Brom unter Zischen viel Wärme. Das breiförmige dunkle Product giebt in einem Luftstrome den Ueberschufs an Brom ab und hinterläfst eine harte, zinnoberrothe Masse. Diese wurde nach dem Waschen mit Aether aus heifsem, absolutem Alkohol krystallisirt. Die federförmigen, tief orangefarbigen Krystalle hatten die Zusammensetzung eines *Tetramethylammoniumdibromjodides*, $(CH_3)_4NJ.Br_2$. Der Körper ist beständig, zerfliefst nicht an feuchter Luft, löst sich fast nicht in Wasser und ist auch gegen dieses beständig. Kalter,

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 846. — [2]) JB. f. 1856, 524.

absoluter Alkohol nimmt ihn schwer, heifser mäfsig leicht auf. Die Verbindung schmilzt bei 190° mit ganz schwacher Zersetzung. Erst in beträchtlich höherer Temperatur treten Joddämpfe aus. Mit Ammoniaklösung geben die Krystalle eine fast schwarze, beim Trocknen explodirende Masse, während Ammoniakgas die Krystalle bei längerer Einwirkung in die fast farblose *Verbindung* $(CH_3)_4NJ.Br_2.2NH_3$ überführt. Letztere giebt an der Luft in einigen Tagen das gesammte Ammoniak ab, indem wieder das Dibromjodid entsteht. — Das *Tetramethylammoniumjodid* wird in einem trockenen *Chlorstrome* zunächst dunkel, dann rasch hellgelb. Zur Vollendung der Reaction wurde im Wasserbade erhitzt, wobei eine heftige Einwirkung erfolgte, die erhaltene hellgelbe Masse gepulvert und nochmals in der Hitze mit Chlor behandelt. Aus der Lösung des Productes in heifsem Alkohol schieden sich beim Erkalten gelbe, federförmige Krystalle von *Tetramethylammoniumdichlorjodid*, $(CH_3)_4NJ.Cl_2$, aus. Dieses ist luftbeständig, zersetzt sich aber zum grofsen Theile in alkoholischer Lösung bei längerem Stehen, viel rascher beim Erhitzen. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 216 bis 220°. Mit Ammoniakflüssigkeit giebt es eine dunkle, explosive Substanz (*Jodstickstoff?*). Trockenes Ammoniakgas wirkte viel langsamer und weniger vollständig auf das Dichlor- als auf das Dibromjodid (siehe oben) ein. Dabei wurde der Körper sofort dunkelolivengrün, dann rasch graulichgrün. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit liefsen die Masse oberflächlich cacaofarbig werden. Die *Verbindung* $(CH_3)_4NJ.Cl_2.2NH_3$ wurde nicht gewonnen. Weltzien [1]) hatte durch Umkrystallisiren von *Tetramethylammoniumtrichlorjodid*, $(CH_3)_4NJ.Cl_3$, aus Wasser eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung des obigen Dichlorjodides erhalten. — *Chlorjod* reagirt mit festem *Tetramethylammoniumjodid* unter Zischen. Das mit Aether gewaschene und aus heifsem Alkohol krystallisirte Product erwies sich als das obige Tetramethylammoniumdichlorjodid und nicht als das erwartete *Tetramethylammoniumchlorbromjodid*, $(CH_3)_4NJ.BrCl$. — *Tetra-*

1) JB. f. 1856, 525.

methylammoniumbromid und *-chlorid* werden in Berührung mit *Bromdampf* rasch orangebraun, dann allmählich halbflüssig, später wieder etwas fester. Beim Ueberführen von Luft wurden die Producte zunächst wieder halbflüssig und dunkelbraun, indem rasch Brom entwich, später theilweise wieder fest. Die noch halbflüssigen Massen erstarrten in Contact mit Aether sofort. Durch späteres Lösen in Alkohol und Verdunsten im Vacuum resultirten gelbliche Krystalle. Die *Verbindungen* waren sehr unbeständig. Sie gaben an feuchter Luft rasch Brom ab und wurden farblos. Der so aus dem Chloride hervorgehende Rückstand war farblos und sehr zerfliefslich, der aus dem Bromide erhaltene weniger hygroskopisch. Beide obige *Additionsproducte* wurden durch Berührung mit Ammoniaklösung dunkler und lösten sich später unter schwacher Gasentwickelung auf. — *Chlorgas* wirkte auf *Tetramethylammoniumbromid* und *-chlorid* nur langsam ein, ohne das äufsere Ansehen der letzteren wesentlich zu verändern. Nach längerer Einwirkung gaben beide Producte an der Luft nur wenig Chlor ab. Beim Befeuchten mit Wasser gab das Product aus dem Bromide keine Gasblasen aus, es wurde aber dunkler. Das Product aus dem Chloride entwickelte mit Wasser etwas Chlor. Beide *Additionsproducte* zerflossen an feuchter Luft rasch. — Läfst man auf trockenes *schwefelsaures Tetramethylammonium* einen mit *Bromdampf* beladenen Luftstrom einwirken, so wird ersteres sofort braun und absorbirt begierig Brom, ohne vollständig flüssig zu werden. Der Bromgehalt des Productes war nach eintägiger Behandlung ein viel gröfserer als der Formel $[(CH_3)_4N]_2SO_4 . Br_2$ entsprochen haben würde und war nach 17 tägigem Verweilen über Aetzkali im Exsiccator noch nicht vollständig bis zu jenem Betrage herabgesunken. — In einem trockenen Chlorstrome wurde das Sulfat rasch hellgelb, ohne zu zerfliefsen. Das Product zerflofs an der Luft rasch und gab dabei etwas Chlor ab. In Wasser löste es sich sehr schnell auf, indem wenig Chlor austrat. — *Tetraäthylphosphoniumjodid*, $(C_2H_5)_4PJ$, wird im *Bromdampf* sofort röthlichbraun, später dunkelbraun und flüssig. Beim Entweichen des überschüssigen Broms erstarrt das Product zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht i

kaltem Alkohol löst und daraus in glänzenden, orangegelben Krystallen erscheint.

A. Ladenburg [1]) berichtete weiter über *Pentamethylendiamin* [2]), sowie ferner auch über *Tetramethylendiamin*. — Bei der früher von Demselben [2]) angegebenen Darstellung des Pentamethylendiamins durch Reduction von *Trimethylencyanür* kann man das direct gewonnene Chlorhydrat durch Waschen mit kaltem absolutem Alkohol von salzsaurem Piperidin befreien, mit concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzen, das Flüssigbleibende abgiefsen und über Kali trocknen. Die reine Base ist in Aether fast unlöslich. Aus diesem Grunde gelingt der frühere Abscheidungsmodus der Base nur dann, wenn das rohe salzsaure Salz nicht weiter gereinigt worden ist, indem dann das der Base beigemischt bleibende Piperidin den Uebergang derselben in den Aether erleichtert. Das *salzsaure* Pentamethylendiamin löst sich sehr schwer in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das reine Pentamethylendiamin siedet bei 178 bis 179°. Es erstarrt in einer Kältemischung sofort zu Krystallen, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Das *Goldsalz* erscheint in schönen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Auch das *Pikrat* und das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_2 . 2 HCl . 3 HgCl_2$, lösen sich leicht und krystallisiren. Das Chlorhydrat läfst auf Zusatz von Jodjodkalium sofort das aus Alkohol in schönen, fast schwarzen, kaum in kaltem, dagegen in heifsem Wasser löslichen Krystallen sich abscheidende *Perjodid* ausfallen. Die Base erwies sich identisch mit dem *Cadaverin* von Brieger [3]). *Aethylencyanür* wird durch Natrium und Alkohol in weit weniger glatter Weise reducirt als das Trimethylencyanür. Es ergiebt sich mehr Ammoniak und weniger *Tetramethylendiamin*, $C_4H_{12}N_2$, ferner in geringer Menge *Pyrrolidin* [4]). Die Reduction ist bei nicht zu hoher Temperatur auszuführen und die Neutralisation der Destillate mit Salzsäure genau vorzunehmen. Das alkoholische Destillat enthält vorwiegend Ammoniak, das wässerige Tetramethylendiamin. Das rohe Chlor-

---

[1]) Ber. 1886, 780; Compt. rend. 103, 809. — [2]) JB. f. 1885, 778, 817. — [3]) JB. f. 1885, 1732. — [4]) JB. f. 1885, 799.

hydrat, $C_4H_8N_2H_4 . 2HCl$; des letzteren krystallisirt man wiederholt aus 85 procentigem Alkohol, wobei es in tafelartigen, weichen Krystallen resultirt. Die freie, durch Destillation des Salzes mit etwas concentrirter Kalilauge und festem Aetznatron gewonnene Base ergab nach dem Entwässern mit Aetzkali bei der Destillation unterhalb 150° anscheinend etwas Pyrrolidin. Das reine Tetramethylendiamin siedet bei 158 bis 160°. Es ist eine farblose, bei niedriger Temperatur leicht krystallinisch erstarrende, bei 23 bis 24° wieder schmelzende Flüssigkeit von sehr starkem Piperidingeruch, die rasch Kohlensäure anzieht, an der Luft etwas raucht und sich in Wasser leicht löst. Die Base vermag die stärksten Säuren zu neutralisiren. Das hübsch krystallisirende *Sulfat* ist nicht zerfliefslich. Das *Chloroplatinat*, $C_4H_8N_2H_4 . 2HCl . PtCl_4$, resultirt aus nicht zu verdünnter wässeriger Flüssigkeit in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Golddoppelsalz* bildet gelbe Prismen, das schwer lösliche *Pikrat* seideglänzende, verfilzte, dünne gelbe Nadeln. Jodjodkaliumsolution erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats einen undeutlich krystallinischen Niederschlag; Quecksilberchlorid und Cadmiumkaliumjodid fällen nicht. — Zur Isolirung des bei der Reduction des Aethylencyanürs als Nebenproduct auftretenden *Pyrrolidins* (S. 701) wurde die wässerige Lösung des rohen salzsauren Tetramethylendiamins mit Natron versetzt, mit Aether extrahirt, dieser mit Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure wässerige Lösung ergiebt nun nicht das schwer lösliche Chloroplatinat des Tetramethylendiamins, sondern das äufserst leicht lösliche Platinsalz des Pyrrolidins. Andererseits lieferte sie das schwer lösliche, sehr bald krystallinisch erstarrende, ölige *Golddoppelsalz*, $C_4H_9NHCl . AuCl_3$, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zersetzung bei 206° schmolz. Nach dieser Bildungsweise ist das Pyrrolidin als *Tetramethylenimin*, $(CH_2)_4NH$, aufzufassen. — Auch Monocyanüre lassen sich in der angegebenen Weise zu Aminen reduciren. *Benzylcyanid* liefert derart in guter Ausbeute *Phenyläthylamin*, dessen Siedepunkt Ladenburg zu 194,5 bis 195° statt 193° fand. — Oldach führte analog das *Cyanäthyl* in *Propylamin* über, welches in dieser Weise leicht darstellbar ist.

Wiederholte Versuche, aus dem *Aethylendiamin* das *Aethylenimin*, C_2H_4NH, zu gewinnen, waren seither erfolglos.

A. Ladenburg[1]) hat die Identität des *Pentamethylendiamins*[2]) mit dem *Cadaverin*, $C_5H_{14}N_2$, von Brieger[3]) constatirt. Die von Bocklisch[4]) angegebene schwache Blaufärbung des Cadaverins mit Ferricyankalium erhielt Ladenburg mit keiner der Basen. — Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 3HgCl_2$, des Pentamethylendiamins wurde durch Vermischen der *wässerigen* Lösungen von Quecksilberchlorid und Pentamethylendiaminchlorhydrat als krystallinischer Niederschlag erhalten. Brieger (a. a. O.) hatte aus *alkoholischer* Lösung das Salz $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 4HgCl_2$ gewonnen. Wie das Pentamethylendiamin[5]) liefs sich auch das Cadaverin in *Piperidin* überführen. Die physikalischen Eigenschaften, sowie die Reactionen des Cadaverins und Pentamethylendiamins stimmten völlig überein.

T. Langelli[6]) besprach das *Trimethylpropylammoniumjodid* und die Zersetzungsproducte des entsprechenden *Hydrates* durch Hitze. — Ersteres wurde durch langsames Vermischen einer Lösung von Propylamin (10 g) in Methylalkohol (2 Vol.) mit Jodmethyl (30 g) unter Kühlen durch fliefsendes Wasser und schliefslichem einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Nach dem Verdampfen löst man in Wasser, behandelt mit überschüssigem festem Aetzkali und destillirt mit Wasserdampf, bis nichts alkalisch Reagirendes mehr übergeht. Dabei ergab sich im Destillate eine wässerige Flüssigkeit neben einem Oele (Propylamin und Methylpropylamin). Aus dem Destillationsrückstande schied sich Trimethylpropylammoniumjodid, $(C_3H_7)(CH_3)_3NJ$, als schweres Oel ab. Letzteres erstarrte in der Kälte und lieferte nach dem Absaugen, durch Lösen in kaltem, absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether, das Jodid als krystallinisches weifses Pulver. Dasselbe erschien aus Alkohol in langen, bei 190° schmelzenden Nadeln. Aus dem Jodide ergab sich durch

---

[1]) Ber. 1886, 2585. — [2]) JB. f. 1885, 778; dieser JB., vorige Abhandlung. — [3]) JB. f. 1885, 1732. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 817, 1681. — [6]) Gazz. chim. ital. 16, 385.

Zersetzen mit Wasser und Chlorsilber, Verdampfen des Filtr Aufnehmen des weifsen krystallinischen *Chlorides* mit w Wasser und etwas Salzsäure, sowie Zusatz von Platinchlorid *Chloroplatinat*, $[C_3H_7(CH_3)_3NCl]_2.PtCl_4$, als gelber, kryst nischer Niederschlag, der aus heifsem, schwach salzsäurehalti Wasser umkrystallisirt werden konnte. Die Reaction zwisc Propylamin und Jodmethyl war nach der Gleichung $4C_3H_7$ $+ 4CH_3J = C_3H_7(CH_3)_3NJ + C_3H_7NH(CH_3).HJ + 2C_3H_7$ $.HJ$ verlaufen. — Aus dem Trimethylpropylammoniumjo wurde das *Hydrat*, $C_3H_7(CH_3)_3N(OH)$, durch Behandeln ersteren in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd und dampfen des stark alkalisch reagirenden Filtrates zur Syr consistenz gewonnen. Bei der Destillation dieser Ammonium traten Propylen, C_3H_6, und Trimethylamin auf. Das Prop wurde durch Darstellung des Dibromides, $C_3H_6Br_2$, als das male erkannt.

A. Wohl[1]) hat Verbindungen von *Hexamethylena* $C_6H_{12}N_4$[2]), mit Alkyljodiden dargestellt. Ersteres wurde nach H mann's[3]) Vorgange durch Eindampfen einer wässerigen Fo aldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak bereitet. Um ra grofse Mengen einer reinen concentrirten *Formaldehyd*lösung zustellen, bedient man sich einer Methode, deren Princip der Beobachtung Baeyer's[4]) beruht, dafs Methylal von Schwe säure sehr leicht in Methylschwefelsäure und eine lose Ver dung von Schwefelsäure mit Formaldehyd zerlegt wird, die sc in der Wärme in ihre Componenten zerfällt. Man mischt 1 käufliches *Methylal* unter Abkühlen langsam mit 2 Vol. con trirter Schwefelsäure, läfst 2 Vol. Wasser hinzufliefsen und schüt bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, indem man die ringen Mengen des sich schon dabei entwickelnden Formalde in starkem, wässerigem Ammoniak auffängt. Sodann wird gesammte gebildete Formaldehyd mit Wasserdampf übergetri

---

[1]) Ber. 1886, 1840. — [2]) Butlerow's Hexamethylenamin, JB. f. 429; f. 1867, 500. — [3]) In der JB. f. 1869, 502 citirten Abhandlun [4]) JB. f. 1873, 350.

und der unterhalb 100° siedende Theil des Destillates mit festem Kali versetzt, welches das unveränderte Methylal abscheidet. Die von letzterem getrennte Lösung wird fast neutralisirt und unter zeitweisem Zusatze einiger Tropfen Ammoniak langsam zum Syrup eingedampft. Letzterer Zusatz ist nöthig, weil sich sonst ein Theil des Hexamethylenamins zersetzen würde. Man nimmt den Rückstand mit heifsem, absolutem Alkohol auf und läfst erkalten. Es scheidet sich alsdann das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, in schönen rhombischen Krystallen aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, ferner in etwa 7 Thln. heifsem und 14 Thln. kaltem Alkohol. Den Schmelzpunkt des *Chlorhydrats* (vgl. Butlerow a. a. O.) fand Wohl zu 188 bis 189°. Aufserdem wurde ein *Nitrat*, ein *Tartrat* und ein gelbes *Pikrat* dargestellt, welche sämmtlich aus Alkohol in Nadeln krystallisiren, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. *Hexamethylenaminmethyljodid*, $C_6H_{12}N_4 . CH_3J$, entsteht, wenn die Base in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl unter Druck fünf bis zehn Minuten lang auf 100° erhitzt wird. Auch in der Kälte bildet sich der Körper schon. Bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung wird derselbe zersetzt und hinterläfst die Flüssigkeit alsdann beim Verdunsten ein jodhaltiges, nicht erstarrendes Oel. Die bei kurzer Einwirkung in 90 Proc. der theoretischen Ausbeute resultirenden weifsen, seideglänzenden Nadeln des Jodmethylats schmelzen unter Zersetzung bei 190°. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwerer in heifsem, kaum in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung ist das Jodhydrat einer Base, da salpetersaures Silber schon in der Kälte alles Jod ausfällt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird beim Eindampfen nicht zersetzt. Durch Schütteln mit Chlorsilber giebt sie fast sofort das *Chlormethylat*, welches zwar auch neutral reagirt, aber schon weniger beständig ist. Das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{12}N_4 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, ist ein sehr beständiges, hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, vom ungefähren Schmelzpunkt 205°. Ueberschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Siedehitze das Jodmethylat, wobei Oxy-

methylen auftritt. Nach dem Verdampfen ergiebt sich schw
saures Ammonium und das Sulfat einer primären *Base*. Silber
macht eine wässerige oder alkoholische Lösung des Jodmethy
sofort stark alkalisch. Wird die alkoholische Flüssigkeit
mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler destillirt, so ent
das Destillat ein primäres Amin (Methylamin?) und die r
ständige Flüssigkeit erhebliche Mengen Hexamethylenamin. An
dem Silberoxyd wirken verdünnte Alkalilaugen schon in
Kälte auf das Jodmethylat ein. Letzteres bildet mit Brom
Jod eine ganze Reihe von Additionsproducten. — Mit Aethylj
reagirt Hexamethylenamin in absolut alkoholischer Lösung
gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Erhitzt man fün
zehn Minuten hindurch auf 100°, so entsteht *Hexamethylena
äthyljodid*, $C_6H_{12}N_4 . C_2H_5J$, in weifsen, bei 133° schmelzen
Nadeln. Der Körper gleicht in Aussehen und Löslichkeits
hältnissen sehr dem Jodmethylat. Er zersetzt sich wenige G
über dem Schmelzpunkte. — *Dihexamethylenaminmethylenjo*
$(C_6H_{12}N_4)_2 . CH_2J_2$, wurde durch zweistündiges Erhitzen der C
ponenten in Chloroformlösung auf 100° erhalten. Die ausgesc
denen weifsen, bei 165° schmelzenden Nadeln lösen sich
leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aet
Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Silbernitrat scheidet a
aus diesem Körper schon in der Kälte das gesammte Jod
Es liegt also das Jodhydrat einer zweisäurigen Base vor.

F. Tiemann [1]) setzte Seine [2]) Mittheilungen über *Glu
amin* fort. Erhitzt man 1 Thl. des Chlorhydrats mit 2 T
salzsaurem *Phenylhydrazin*, 3 Thln. essigsaurem Natrium
22 Thln. Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade, so erg
sich *Phenylglucosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$ [3]), wonach das Glucosamin
Ammoniakabkömmling eines Kohlenhydrats, $C_6H_{12}O_6$, wäre.
resultirende Phenylglucosazon ist zunächst ein gelber, krys
linischer Niederschlag; er schmilzt nach dem Lösen in Alk
und Fällen mit Wasser unter 180°, erhält aber den richt

---

[1]) Ber. 1886, 49. — [2]) JB. f. 1884, 606. — [3]) Vgl. E. Fischer,
1884, 1403.

Schmelzpunkt (205°) nach dem Waschen mit wenig Aceton und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Aceton. *Bromwasserstoffsaures Glucosamin*, $C_6H_{13}NO_5 . HBr$, ergiebt sich in krystallisirtem Zustande, wenn man Chitin in concentrirter Bromwasserstoffsäure löst, die überschüssige Säure verjagt, mit viel Wasser verdünnt, mit Thierkohle kocht und zur Krystallisation eindampft. Nach längerem Stehen resultirt eine dunkle Krystallmasse, die nach dem Waschen und Umkrystallisiren farbloses Salz ergiebt. Dieses zersetzt sich in feuchtem Zustande beim Erwärmen an der Luft unter starker Bräunung, nicht mehr so nach successivem Waschen mit Alkohol und Aether. Das Salz bildet glänzende, scheinend monosymmetrische, leicht in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether lösliche wasserfreie Prismen. Chitin wird auch von starker Jodwasserstoffsäure gelöst, doch erfolgt schon bei vorsichtigem Eindampfen starke Zersetzung, so dafs *Jodwasserstoffsaures Glucosamin* sich nicht erhalten liefs. — Nach Angabe Desselben fand R. Wegscheider für wässerige Lösungen bei 20° die specifische Rotation des *salzsauren Glucosamins* $(\alpha)_D = + 74,64$ resp. 70,61, je nachdem die Flüssigkeit 5,1584 oder 2,5926 Proc. des Salzes enthielt. Das specifische Rotationsvermögen fällt also mit Zunahme der Verdünnung. Letztere Thatsache hatte schon Ledderhose[1]) angegeben, wenn Er auch für die specifische Rotation des salzsauren Glucosamins, welche nach Ihm von der Temperatur (0 bis 21,5°) nicht abhängig ist, etwas niedrigere Werthe fand als Tiemann. Jener hatte für Gehalte der Lösungen von 1,2476, 1,1043 und 0,6238 g in 25 ccm, d. i. 4,99, 4,42 und 2,50 Proc. $\alpha_{(D)}$ zu 67,93, 68,00 und 68,53, für 10- bis 16,7 procentige Lösungen $\alpha_{(D)}$ zu 69,2 bis 70,15 gefunden. Es findet also nach Ledderhose bei stärkerer Verdünnung wieder ein Wachsen des specifischen Drehungsvermögens des salzsauren Glucosamins statt. — F. Tiemann[2]) hat ferner noch über das specifische Drehungsvermögen und die Krystallform des *bromwasserstoffsauren Glucosamins* berichtet. Nach H. Landolt's Ermittelungen, welche mit

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 nicht übergangen). — [2]) Ber. 1886, 155.

einem Halbschattenapparate mit Lippich'schem Polarisator v
genommen wurden, ist das specifische Drehvermögen des Sal
in wässerigen Lösungen mit Gehalten von 22,555 resp. 12,5
resp. 5,312 Proc. beziehungsweise $[\alpha]_D = 59,37$, 59,63 und 60,
Die Werthe wachsen also mit zunehmender Verdünnung. A
obigen Zahlen ergiebt sich für den Einflufs des Procentgehalt
(q) der Lösung an Wasser auf die specifische Rotation die Form
$[\alpha]_D = 55,21 + 0,053053q$. Die Krystalle des Salzes sind na
A. Fock isomorph mit denen des Chlorhydrats[1]. Das Krysta
system ist das monosymmetrische: $a:b:c = 1,5889:1:0,7786$,
$= 85^0 30'$. Die beobachteten Formen waren $\infty P \infty$ (100), $+ P \infty$ ($\bar{1}0$
$+ 3 P \infty$ ($\bar{3}01$), $\infty P 2$ (210), $- P$ (111) und $+ P$ ($\bar{1}11$), die Fund
mentalwinkel ($\bar{1}00$):($\bar{1}01$) $= 67^0 34'$, ($\bar{1}11$):($\bar{1}\bar{1}1$) $= 71^0 29'$ u
($\bar{1}00$):($\bar{3}01$) $= 35^0 37'$. Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkomm
nach: (100), die optische Axenebene senkrecht zur Symmetr
ebene, die erste Mittellinie in letzterer Ebene und wenig geg
die Normale zu (100) geneigt.

E. Fischer[2]) erhielt bei der Reduction von *Phenylglucosa*
welches aus Phenylhydrazin mit Dextrose oder Lävulose entste
leicht basische Producte, wie schon früher[3]) erwähnt wurde.
ist nun gelungen, aus dem Reductionsproducte eine gut charak
risirte Base abzuscheiden, welche mit dem Glucosamin, $C_6H_{13}N$
von Ledderhose[4]) isomer ist und daher als *Isoglucosamin* b
zeichnet wird. Sie entsteht reichlich bei Ausführung der Redu
tion mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoni
Ihre Bildung läfst sich durch die Gleichung $C_{18}H_{22}N_4O_4 + H$
$+ 6H = C_6H_{13}NO_5 + NH_3 + 2C_6H_5NH_2$ ausdrücken. Z
Bereitung des Phenylglucosazons geht man zweckmäfsig v
Invertzucker statt von der Dextrose aus. Man erwärmt 10
Rohrzucker mit 1 Liter Wasser und 10 g concentrirter Schwef
säure etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, fügt 100 g Phen
hydrazin und 170 g essigsaures Natrium hinzu und erwär

---

[1]) Vgl. Bücking bei Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem.
142 (in den JB. f. 1880 nicht übergegangen). — [2]) Ber. 1886, 1920. — [3])
f. 1884, 1403. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 n
übergegangen); vgl. auch JB. f. 1884, 606; diesen JB. S. 706 ff.

$1^1/_2$ Stunden weiter auf dem Wasserbade. Der sich ausscheidende gelbe krystallinische Niederschlag wird wiederholt mit Wasser und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen. Die erste wässerige Mutterlauge giebt bei nochmaligem zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine weitere Menge des Körpers. Die Gesammtausbeute an letzterem betrug etwa 80 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin. Zur Reduction des *Phenylglucosazons* suspendirt man dieses in einem Gemische von 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, trägt in die auf 40 bis 50° erwärmte Flüssigkeit allmälig circa $2^1/_2$ Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig ein, indem man kräftig schüttelt. Sobald alles Phenylglucosazon in Lösung gegangen ist, wird filtrirt, die dunkelrothe Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt und das gelbe Filtrat unter stark vermindertem Druck bei nicht mehr als 50° sofort zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Alkohol giebt auf Zusatz von viel absolutem Aether eine dunkel gefärbte, syrupöse Abscheidung, die nach längerem Stehen gröfstentheils krystallinisch erstarrt. Die dabei sich ausscheidenden Krystalle (10 bis 12 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin) von *essigsaurem Isoglucosamin* werden mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, in sehr wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol wieder ausgefällt. Es resultirt so das *Acetat*, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$, in schönen, farblosen, meist concentrisch gruppirten, feinen Nadeln. Dasselbe beginnt bei 135° sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Salze der Base mit Mineralsäuren krystallisiren schwierig. Das beim Verdampfen des essigsauren Salzes mit Salzsäure als Syrup sich ergebende *Chlorhydrat* wird leicht von Wasser, Alkohol und starker Salzsäure aufgenommen. Durch dieses Salz ist das Isoglucosamin vom Glucosamin gut zu unterscheiden. Das sehr leicht in Wasser lösliche *Sulfat* wird durch Alkohol und Aether als Syrup gefällt. Das aus der alkoholischen Lösung des Acetats durch Platinchlorid in schwach gelben Flocken abgeschiedene *Chloroplatinat* ist sehr stark hygroskopisch und zerfliefst rasch zu einem Syrup. Versetzt man eine alkoholische Lösung des

Acetats mit Pikrinsäure und Aether, so scheidet sich das *Pikrat* langsam in feinen, gelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen ab. Das *Oxalat*, $C_6H_{13}NO_5 . C_2H_2O_4$, wird aus einer Auflösung des Acetats in sehr wenig Wasser, welche mit einer Alkohollösung von überschüssiger Oxalsäure versetzt worden ist, durch viel absoluten Alkohol in farblosen Tropfen gefällt. Diese erstarren nach kurzer Zeit krystallinisch. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol. Zwischen 140 bis 145° zersetzt es sich. Wird die wässerige Lösung mit überschüssigem Kalkhydrat versetzt, aus dem Filtrate der Kalk durch Kohlensäure abgeschieden und die filtrirte Flüssigkeit verdampft, so hinterbleibt die freie Base als Syrup, der sich in Alkohol, jedoch nicht in Aether löst. Krystallisirt liefs sich die Base seither nicht gewinnen. Sie zeigt fast alle Reactionen des Glucosamins und reducirt alkalische Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung, ebenso wie dies Dextrose und Lävulose thun. Die Lösungen der Salze werden beim Erwärmen mit verdünntem Alkali sehr rasch gelb und später braun gefärbt. Dabei entweicht viel Ammoniak und es tritt starker Caramelgeruch auf. Mit Phenylhydrazin regenerirt die Base sehr leicht das Phenylglucosazon. Man erwärmt zu diesem Behufe eine Lösung von 1 Thl. essigsaurem *Isoglucosamin* in 20 Thln. Wasser mit 2 Thln. salzsaurem *Phenylhydrazin* und 3 Thln. essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade, wobei sich schon nach wenigen Minuten das Phenylglucosazon in feinen gelben Nadeln (Schmelzpunkt 204°) ausscheidet. Beim Glucosamin erfolgt die Bildung des Hydrazinderivates [1]) viel langsamer. Wässerige Lösungen der Isoglucosaminsalze drehen die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Dies deutet darauf hin, dafs das Isoglucosamin zur Lävulose in ähnlicher Beziehung stehe, wie das Glucosamin zur Dextrose. In diesem Falle würde bei der Entstehung des Isoglucosamins ein Uebergang von der Dextrose- zur Lävulosereihe stattfinden, indem beide Zuckerarten wie beide Amine mit Phenylhydrazin das nämliche Phenylglucosan geben. Die Reaction erfolgt bei den links-

---

[1]) Vgl. Tiemann, diesen JB. S. 706.

drehenden Verbindungen leichter und glatter als bei den rechtsdrehenden. — *Phenyllactosazon*[1], $C_{24}H_{32}N_4O_9$, liefert bei der Reduction mit Zink und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das Glucosamin. — Fischer hält es für möglich, dafs derartige Verbindungen die Zwischenproducte bei der Umwandlung der *Kohlenhydrate* in *Proteïnkörper* im pflanzlichen Organismus bilden. Bei Versuchen, solche Basen durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Zuckerarten zu erhalten, ergab sich, dafs Lävulose viel leichter als Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammonium angegriffen wird. — Auch die *Hydrazinderivate* der gewöhnlichen *Aldehyde* und *Ketone* liefern, und zwar ebenso leicht wie diejenigen der Zuckerarten, Aminbasen[2].

Nach F. Kreutz[3] krystallisirt das *oxalsaure Glyoxalisoamylin*, $(C_7H_{12}N_2)_2 . C_2H_2O_4$[4], rhombisch; $a : b : c$ ist = 0,4784 : 1 : 0,4603. Die beobachteten Formen waren (110), (011), selten (010), die Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 51^0\,08'$ und $(011):(0\bar{1}1) = 49^0\,26'$. Die Krystalle sind spaltbar nach (010); die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu (010).

H. Weil[5] theilte in einer „Zur Kenntnifs des *Diacetonamins*" überschriebenen Abhandlung Untersuchungen mit über den indifferenten Körper $C_7H_{13}O_2N$, welchen Heintz[6] durch Verseifen des aus salzsaurem Diacetonamin und Blausäure erhaltenen Nitrils, $CH_3C(OH)(C\equiv N)-CH_2-C(CH_3)_2NH_2$, mit Salzsäure erhielt. Heintz hatte die Verbindung $C_7H_{13}O_2N$ als das Anhydrid einer Amidosäure, $C_7H_{15}O_3N$ (der Amidotrimethylbutyllactinsäure), angesehen. Weil theilt letztere Auffassung, weil die genannte und weiter unten zu beschreibende Amidosäure, deren Isolirung Heintz mifslang[7], thatsächlich unter Wasserabgabe jenes Anhydrid liefert. Dagegen kommt dem letzteren nicht die von Heintz[6] angenommene Constitution zu. Der Körper ist vielmehr als das Oxyderivat eines methylirten und reducirten Pyrrols zu betrachten.

---

[1] JB. f. 1884, 1403. — [2] Vgl. J. Tafel, diesen JB. S. 681. — [3] Zeitschr. Kryst. 11, 335 (Ausz.) — [4] JB. f. 1884, 609. — [5] Ann. Chem. 232, 206. — [6] JB. f. 1877, 443. — [7] Vgl. S. 714, Anm. [1].

Derselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Eleme des Wassers und geht in eine Base $C_7H_{11}ON$ über, welche kräftiger Reduction 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und e Hydrobase, $C_7H_{13}ON$, ergiebt. Diese liefert bei der Destillat mit Zinkstaub die Base $C_7H_{15}N$, welche ein Homologon des Pyrro dins (Tetrahydropyrrols[1]) zu sein scheint (Trimethylpyrrolidin Weil nennt die Verbindungen $C_7H_{13}ON$ und $C_7H_{13}O_2N$, als De vate einer Base $C_7H_{13}N$, gemäfs der Nomenclatur Ciamicia Oxy- und Dioxytrimethylpyrrolin, den Körper $C_7H_{11}ON$ Anhyd dioxytrimethylpyrrolin. — Zur Darstellung des *Dioxytrimeth pyrrolins* (*Amidotrimethylbutyllactinsäureanhydrids*), $C_7H_{13}O_2N$, die von Heintz (a. a. O.) befolgte Methode des Erhitzens salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° u. s. w. ni sehr geeignet. Zweckmäfsiger läfst man eine mäfsig concentri Lösung jenes Chlorhydrats mit dem Doppelten der berechne Menge concentrirter wässeriger Blausäure mehrere Stunden der Kälte stehen, setzt Ammoniak hinzu, läfst nunmehr 24 St den stehen und verfährt dann weiter nach den Angaben Heintz. Aus heifsem Alkohol krystallisirt, dieser früher[2]) *Ami trimethylbutyllactid* genannte Körper in farblosen derben K stallen. Beim Auskochen der noch nicht umkrystallisirten Su stanz mit Alkohol hinterbleibt bisweilen in geringer Men *Amidotrimethylbutyllactinsäure*, $C_7H_{15}O_3N$, als weifses, krysta nisches, in Alkohol und Aether nicht, in Wasser mit neutra Reaction leicht lösliches und daraus in farblosen prismatisc Krystallen erscheinendes Pulver. Die Säure schmilzt bei 2 und geht bei höherer Temperatur glatt in ihr obiges Anhyd über. Dieses, Dioxytrimethylpyrrolin, schmilzt bei 202°. Se wässerige Lösung reagirt neutral und scheidet auf Zusatz c centrirter Alkalilaugen die Verbindung unverändert ab. Di löst sich leicht in heifsem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Ligr Chloroform und Aether. Ebensowenig wie von Jodmethyl, bei se 160°, wird sie von kochendem Acetylchlorid oder Essigsäu anhydrid angegriffen. Salpetrige Säure erzeugt kein Nitrosoderi

---

[1]) JB. f. 1885, 799. — [2]) Vgl. bei Heintz a. a. O.

ht reagiren dagegen Phosphorpentachlorid und starke Schwefel-e. Giefst man das in der Kälte bereitete, flüssig gewordene enge von ersterem und Dioxytrimethylpyrrolin in Wasser, scheidet sich nach dem Erkalten eine Verbindung von der nel $C_7H_{12}ONCl$ als weifse krystallinische Masse aus. Das aus ser umkrystallisirte Product schmilzt bei 158°. Dasselbe int durch Austausch eines Hydroxyls gegen Chlor entstanden ein. Wird Dioxytrimethylpyrrolin mit 2 Thln. concentrirter wefelsäure $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so es vollständig in *Anhydrodioxytrimethylpyrrolin*, $C_7H_{11}NO$, . Letzteres fällt auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zu sauren Lösung in schönen Nadeln aus. Man nimmt dieselben Aether auf und läfst diesen verdunsten. Die Base schmilzt 141,5° und siedet gegen 240° unzersetzt; ihre Dampfdichte sich 4,0 statt der berechneten von 4,3. Die Base löst sich t in Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Ligroïn und Benzol. geht mit Wasserdampf schwer über. Jodmethyl, für sich oder egenwart von Alkali und Methylalkohol angewendet, läfst den per bei 150° noch unverändert. Salpetrige Säure erzeugt kein osoamin. Die Base ist demnach anscheinend tertiär. — *Oxy-ethylpyrrolin*, $C_7H_{13}ON$ (secundär), entsteht aus der vorigen bindung in kleinerer Menge beim Erhitzen der letzteren mit ker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 180°, leichter durch Einwirkung von Natrium. Zur Ausführung Reduction in der letzteren Weise löst man das Anhydro-ytrimethylpyrrolin in Alkohol und trägt zunächst in der e, sodann unter Erwärmen das Doppelte der theoretischen ge Natrium ein. Später wird mit wenig Wasser zersetzt, mit ner ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand illirt. Die krystallinisch erstarrende Base siedet gegen 220° und nilzt bei 79,5°. Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn nen sie leicht auf. Mit Wasserdämpfen destillirt sie leicht. sublimirt schon in niedriger Temperatur, ist viel leichter tig und löslich als das Anhydrodioxytrimethylpyrrolin. — einer Lösung des Oxytrimethylpyrrolins in verdünnter Schwefel-e scheidet salpetrigsaures Natrium ein gelbes, nach einiger

Zeit zu gelben glänzenden Blättchen erstarrendes Oel ab. Dieser Körper schmilzt bei 98°, riecht eigenthümlich und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Wird das Oxytrimethylpyrrolin mit Zinkstaub destillirt, so geht eine auf Wasser schwimmende, rothe, piperidinartig riechende Flüssigkeit über. Das nach dem Trocknen mit Aetzbaryt und dem Destilliren gelbe Oel entsprach der Formel $C_7H_{15}N$ eines *Trimethylpyrrolidins*. Die Base bildet mit den Dämpfen flüchtiger Säuren starke Nebel, löst sich ziemlich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und reagirt stark alkalisch. Die wässerige Lösung wird an der Luft röthlich und giebt beim Eindampfen mit Mineralsäuren rothe harzige Massen. Mit Quecksilberchlorid erzeugt sie einen weifsen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. — Derselbe [1]) berichtigt in einer weiteren Abhandlung die obige Angabe, dafs Heintz die Isolirung der *Amidotrimethylbutyllactinsäure* nicht gelungen sei, dahin, dafs Letzterer [2]) die Säure bereits ausführlicher beschrieben habe. Weil hält Seine eigenen Ansichten über die Constitution des Anhydrids jener Säure aufrecht.

B. Lüdecke [3]) berichtete ausführlicher [4]) über die Krystallform des *sauren oxalsauren Triacetondiamins*, $C_9H_{20}N_2O . 2 H_2C_2O_4 . H_2O$. Das System ist das monosymmetrische. Aufser den früher verzeichneten Formen führt Er noch $P\infty$ ($\bar{1}01$) und ∞P (110) auf. Die Fundamentalwinkel sind: (100):(110) = 42° 31′, (001):($\bar{1}01$) = 55° 59′ und (100) : (001) = 76° 33′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (010).

M. Dennstedt [5]) schlug vor, den Namen der *Pyrrolderivate*, in welchen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff substituirt ist, ein „N" vorauszusetzen, dagegen den anderen Derivaten ein „C" oder, wenn die Substitutionsstelle bekannt ist, einfach ein α, β, γ und δ oder 1, 2, 3 und 4, welche Zeichen das Verhältnifs der Substitutionstelle zum Stickstoff andeuten sollen. So würden sich z. B. folgende Namen ergeben: N-Methylpyrrol, N-Acetyl-

[1]) Ann. Chem. 234, 127. — [2]) JB. f. 1878, 443. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 296 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1880, 510. — [5]) Ber. 1886, 2187.

yrrol, C-Acetylpyrrol, C-Methylpyrrol, N-Methyl-α-Aethylpyrrol u. s. w. Die von Ciamician und Dennstedt[1]) früher als *Pseudoacetylpyrrol* oder *Pyrrylketone* u. s. w. bezeichneten Verbindungen wären zweckmäfsig jetzt C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w., resp. α-Acetylpyrrol, α-β-Diacetylpyrrol u. s. w. zu nennen, wenn die relative Position zum Stickstoff bekannt ist.

G. Ciamician und P. Silber[2]) stellten einige weitere[3]) *Nitroderivate der Pyrrolreihe* dar, indem Sie rauchende Salpetersäure bei niedriger Temperatur auf Pyrrolderivate reagiren liefsen. — Als 3 g *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*[4]) in etwa 150 ccm rauchende Salpetersäure unter Kühlen durch Wasser eingetragen, das Ganze in viel Wasser gegossen und mit Aether extrahirt wurde, hinterliefs der letztere beim Verdunsten einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte. Beim Umkrystallisiren desselben aus heifsem Wasser ergaben sich hellgelbe Nadeln. Das umsublimirte Product bildete lange, weifse Nadeln, die nach abermaligem Krystallisiren aus Wasser bei 149° schmolzen und ein *Mononitropyrrylendimethyldiketon*, $C_4H(NO_2)(C_2H_3O)_2NH$, vorstellten. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und heifsem Wasser. Aus der Auflösung in kohlensauren Alkalilösungen zieht ihn Aether nicht aus. — Die directe Nitrirung der *α-Carbopyrrolsäure* (5 g) gelingt mit viel rauchender Salpetersäure (200 ccm) bei sehr niedriger Temperatur (— 18° oder — 20°) nicht, denn giefst man das Product in viel Wasser von 0°, erschöpft mit Aether, läfst dessen Verdunstungsrückstand längere Zeit über Aetzkalk stehen, saugt von dem die Hauptmenge der Masse bildenden festen Producte den flüssig gebliebenen Theil ab und krystallisirt jenes aus heifsem Wasser um, so ergiebt sich das früher von Denselben[5]) aus Pyrrylmethylketon erhaltene *Dinitropyrrol*, $C_4H_2(NO_2)_2NH$, vom Schmelzpunkt 152°. Die Amidirung der Verbindung gelang nicht, da dieselbe leicht unter Auftreten von Ammoniak und schwarzen Producten zersetzt wird. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des obigen Dinitropyrrols liefern

[1]) JB. f. 1884, 614 ff. — [2]) Ber. 1886, 1078; Gazz. chim. ital. 16, 347. — [3]) JB. f. 1885, 1636. — [4]) JB. f. 1884, 616. — [5]) JB. f. 1885, 1637.

beim Stehen über Schwefelsäure in sehr geringer Menge glänzen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° (unter Zersetzung), deren Z sammensetzung sich derjenigen eines *Dinitropyrrols* sehr nähe Aus Wasser krystallisirt diese *Verbindung* in langen Nade Die Lösung reagirt sauer. Der Körper wird auch von Aeth Alkohol und heifsem Benzol aufgenommen. Die beiden Dinit pyrrole enthalten wahrscheinlich je eine Nitrogruppe in d α-Position, weil die α-Carbopyrrolsäure das Carboxyl in die Stellung hat. Die anderweitigen, beim Nitriren der Säure a tretenden öligen Producte wurden seither nicht untersucht.

C. Paal und C. W. T. Schneider[1]) erhielten aus *Aceton aceton*, $(CH_3COCH_2-)_2$, und aus *Acetophenonacetessigäther Pyrrolderivate* durch Einwirkung von *Aethylendiamin*, *Trimethyl diamin*, *m-Phenylendiamin*, *Benzidin*, *Amidoëssigsäure*, *m-Ami benzoësäure*[3]), *o-Amidophenol*[3]) und *Amidoazobenzol*. *Harnst Oxamid*, *Benzamid*, *o-Mononitroanilin* und *Sulfanilsäure* reagirt hingegen nicht mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigäth Es können demnach nur *Amidoverbindungen* von stark basisch Charakter Pyrrolderivate erzeugen. — Wird eine Mischung gleich Theile Acetonylaceton und absoluten Alkohols mit der berechnet Menge *Aethylendiamin* versetzt, so erwärmt sich die Flüssigk und erstarrt rasch zu einer weifsen Krystallmasse. Durch U krystallisiren aus verdünntem Alkohol ergiebt sich *N-Aethyle α-tetramethyldipyrrol*, $C_2H_4[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$[4]), in weifsen, perlmutt glänzenden, bei 125 bis 126° schmelzenden Blättchen, die si unzersetzt sublimiren und mit Wasserdampf übertreiben lass Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aeth Chloroform, Benzol und Ligroïn. Mineralsäuren nehmen i langsam in der Kälte, rascher in der Wärme unter Rothfärbu auf. Er zeigt die Fichtenspanreaction und die Lauben heimer'sche Reaction mit rother Farbe. Das *Chloroplatinat* gelb. — *N-Trimethylen-α-tetramethyldipyrrol*, $C_3H_6[-NC_4H_2(CH_3)$

---

[1]) Ber. 1886, 3156. — [2]) JB. f. 1885, 802. — [3]) Vgl. diesen JB.: Phen (Dieselben, Ber. 19, 558, o-Dimethylpyrrylphenol und m-Dimethylpyr benzoësäure. — [4]) Nomenclatur nach M. Dennstedt, vgl. diesen S. 714.

entsteht durch Erhitzen berechneter Mengen *Trimethylendiamin* und Acetonylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung bei 120°. Man giefst das Reactionsproduct in heifse, verdünnte Essigsäure und krystallisirt das ausfallende gelbe Pulver aus verdünntem Alkohol um. Die resultirende, krystallinische, gelbliche Substanz schmilzt bei 76 bis 77° und löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether. Concentrirte Mineralsäuren und Eisessig nehmen sie mit rother Farbe auf und zersetzen sie rasch. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich auch hier erhalten. Das aus salzsaurer Lösung sich ergebende *Chloroplatinat* ist gelb. — *N-p-Diphenylen-α-tetramethyldipyrrol*, $(C_6H_4)_2[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$, wird bei 12stündigem Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von berechneten Mengen *Benzidin* und Acetonylaceton erzeugt. Der Verdunstungsrückstand wird mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform aufgenommen. Beim Verdunsten resultiren farblose, mäfsig in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Chloroform lösliche Tafeln. Der Körper ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich ziemlich rasch in seinen Lösungen, namentlich in der Wärme. Bei 130° wird er braun und bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich vollständig. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction treten ein. — Beim Vermischen von *Aethylendiamin* mit *Acetophenonacetessigäther* tritt unter starker Verharzung eine heftige Reaction ein. Als dagegen dieser Aether unter Kühlung durch Eis mit dem Amin nur überschichtet wurde, erstarrte bei längerem Stehen das Ganze krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure ergab sich *N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$ [1]), in schön schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°, die in höherer Temperatur destilliren, sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Salzsäure, Wasser und Ligroïn lösen. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure nehmen die Substanz auf; letztere Säure läfst sie nach Zusatz von Wasser unverändert

---

[1]) Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung ist in die obige umzuändern! (*B.*)

wieder ausfallen. Die Laubenheimer'sche Reaction erfolgt damit,
nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-Aethylen-α-dimethyldi-
phenyldipyrrol-β-dicarbonsäure*, $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]_2$[1])
entsteht aus ihrem vorstehend beschriebenen Aether durch ein
stündiges Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Da
beim Erkalten sich in langen Nadeln ausscheidende *Kaliumsal*
der Säure wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das ab
geschiedene Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Di
Säure schmilzt bei 181° und giebt in höherer Temperatur unter Ab
spaltung von Kohlensäure das nicht näher untersuchte *N-Aethylen*
α-dimethyldiphenyldipyrrol, $C_2H_4[-NC_4H_2(CH_3)(C_6H_5)_2]_2$[1]). Di
Säure wird von den wenigsten der gebräuchlichen Lösungsmitt
aufgenommen, von Alkohol, Eisessig und starker Salzsäure schwe
— *N-Essigsäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläthe*
$(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$, bildet sich bei zwei
tägigem Stehen einer Lösung von Acetophenonacetessigäther un
Amidoëssigsäure (*Glycocoll*) in wenig Eisessig; er wird durc
Wasser abgeschieden. Man löst den Niederschlag in Ammoniak
schüttelt in der Lösung vorhandenes Harz mit Aether aus, fäll
mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt einmal aus Essig
säure um. Es ergeben sich feine, weifse, bei 131° schmelzend
Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol
Benzol, Chloroform, Eisessig, freien und kohlensauren Alkalien
in Mineralsäuren erst in der Wärme unter Rothfärbung lösen
Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich
damit erhalten. Das *Blei-*, *Quecksilber-* und *Silbersalz* sind dick
weifse Niederschläge. Das *Kupfersalz* ist hellgrün. Erdalkali
salze erzeugen mit dem Ammoniumsalze der Verbindung schwach
Trübungen, Mangan- und Zinksalze weifse, Kobaltsalze blaue un
Eisenoxydsalze gelbe Fällungen. — *N-Essigsäure-α-Methylpheny*
pyrrol-β-carbonsäure, $(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)$
wird durch halbstündiges Kochen ihres obigen Aethers mit alk
holischem Kali, Fällen mit Säure und Krystallisiren aus Alkoh

---

[1]) Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung
in die obige umzuändern! (*B.*)

in kleinen, weifsen, unter Abspaltung von Kohlensäure bei 152° schmelzenden Nadeln erhalten, die schwer in Wasser, Chloroform, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit sofort, die auf Fichtenspan erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure ein. — *N-m-Phenylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4=[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$, wird bei längerem Stehenlassen einer Eisessiglösung berechneter Mengen von *m-Phenylendiamin* und Acetophenonacetessigäther in feinen, bei 185° schmelzenden, weifsen Nadeln erhalten. Diese lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln aufser Wasser. Concentrirte Salzsäure nimmt den Aether nicht auf, wohl aber Schwefelsäure. Er liefert die Laubenheimer'sche Reaction, nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-p-Diphenylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $(C_6H_4)_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$, resultirt unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Substanz, wenn das m-Phenylendiamin durch *Benzidin* ersetzt wird. Der Aether erscheint in haarfeinen, gelblichen, bei 178 bis 179° schmelzenden, leicht in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig löslichen Nadeln. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte unzersetzt auf. Concentrirte Salzsäure greift ihn nicht an, weswegen auch die Fichtenspanreaction ausbleibt. Das beim Verseifen dieses Aethers mit alkoholischem Kali sich ergebende *Kaliumsalz* der *Säure* ist eine krystallinische, leicht verharzende Masse, aus welcher die freie Säure nicht rein abgeschieden werden konnte. — *N-m-Benzoësäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $(CO_2H)C_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$, krystallisirt aus einer Lösung berechneter Mengen von *m-Amidobenzoësäure* und Acetophenonacetessigäther in Eisessig bei mehrtägigem Stehen aus. Die Reinigung geschah wie bei dem entsprechenden Derivate aus Amidoëssigsäure. Das Product erscheint aus verdünnter Essigsäure in feinen, gelben, bei 160° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn löslichen Nadeln. Es giebt die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction. Das in Wasser mäfsig leicht lösliche *Ammoniumsalz* des Körpers erscheint aus ersterem in schillernden Blättchen. Seine Lösung

giebt mit vielen Metallsalzen, auch mit denjenigen der Erdalkalien, Niederschläge. — *N-m-Benzoësäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4[NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$, wird durch Kochen ihres obigen Aethers mit alkoholischer Kalilauge, Fällen aus wässeriger Lösung mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 210° schmelzenden Nadeln gewonnen, die in höherer Temperatur Kohlensäure abspalten und von den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen werden. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit ein. — *N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$ wird durch zweitägiges Stehenlassen einer Lösung von *Monoamidoazobenzol* und Acetophenonacetessigäther in wenig Eisessig im Vacuum über Kalk in schönen tiefrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 123° erhalten, die sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol und Ligroïn lösen. Sie werden nicht durch concentrirte Salzsäure angegriffen und geben nur die Laubenheimer'sche Reaction. — Um die *N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$, zu gewinnen, kocht man ihren Aether (siehe oben) mit alkoholischem Kali und zersetzt das beim Erkalten sich in schönen, orangegelben, ziemlich schwer in Alkohol und Wasser löslichen Blättern abscheidende *Kaliumsalz* der Säure mit heifsem Eisessig. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich die Säure in grofsen, rothen, bei 195° schmelzenden Krystallen ab, die bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure abgeben, sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und Eisessig, nicht in Wasser und concentrirter Salzsäure lösen. Der Körper zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction.

G. Ciamician[1]) stellte auf Grundlage der von Ihm mit und neben Anderen ausgeführten Untersuchungen[2]) über *Pyrrol* eingehende Betrachtungen über die Constitution des letzteren an. Nach Ihm ist das Pyrrol thatsächlich[3]) ein secundäres Amin. —

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 46. — [2]) Siehe die vorhergehenden Jahresberichte. — [3]) Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung.

es die von Baeyer[1]) angegebene Formel NH=[–CH=CH -CH=CH–] oder die Formel NH=[–CH–CH=CH–CH–] von Schiff[2]) besitzt, läſst sich noch nicht mit Bestimmtheit aus-sagen.

G. Ciamician und M. Dennstedt[3]) lieſsen Aetzkali auf siedendes *Pyrrol* einwirken. Letzteres löst sich in Pyrrol bei einigem Kochen auf. Die erkaltete Masse bildet einen Krystall-kuchen, der aus zwei Schichten besteht, wovon die obere dunklere und feiner krystallinische aus *Pyrrolkalium*, die untere aus Aetz-kali besteht. Letzterer Schicht kommt nach Ansicht Derselben die Function der Bindung des Wassers zu, welches bei der Reaction $C_4H_4NH + KOH = C_4H_4NK + H_2O$ frei wird. Schon Anderson[4]) wuſste, daſs Pyrrol sich direct mit Aetzkali zu ver-binden vermag. Ciamician und Dennstedt bedienen sich dieses Verhaltens des Pyrrols zur Abscheidung des letzteren aus dem *Thieröle*, indem Sie die jene Base enthaltende, von Nitrilen befreite Fraction (Siedepunkt 125 bis 140°) des letzteren mit einem groſsen Ueberschuſs an reinem Aetzkali unter Rückfluſs erhitzen, bis die feste Masse völlig geschmolzen ist, sodann er-kalten lassen, das flüssig Gebliebene abgieſsen, den gepulverten Rückstand mit absolutem Aether sorgfältig nachwaschen und mit Wasser und Dampf destilliren. Das erhaltene Pyrrol siedet constant bei 130 bis 131°. Das Aetzkali läſst sich bei der Reac-tion nicht durch Natriumhydrat ersetzen.

G. Ciamician und P. Silber[5]) erhielten durch Erhitzen von *Tetrajodpyrrol* (*Jodol*[6]) in Kalilauge mit Zinkstaub unter stürmischer Reaction *Pyrrol*. *Tetrachlor*- und *Tetrabrompyrrol* geben bei gleicher Behandlung schwere, halogenhaltige Oele. — Da nun Dieselben[7]) vom *Succinimid* aus zum Tetrachlorpyrrol ge-langt sind und (nach einem Patente von Kalle in Biebrich) E. Hepp aus *Tetrachlor*- und *Tetrabrompyrrol* durch Erhitzen

---

[1]) Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung. — [2]) JB. f. 60. — [3]) Ber. 1886, 173; Gazz. chim. ital. 16, 336. — [4]) JB. f. 1857, [5]) Ber. 1886, 3027. — [6]) JB. f. 1882, 485; f. 1885, 795, 1867. — [7]) JB. 1125.

mit der entsprechenden Menge Jodkaliums das Jodol hat, so ist jetzt die Synthese des Pyrrols vollständig geführt.

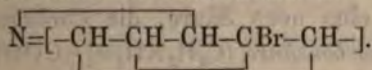
F. Canzoneri und V. Oliveri[1]) besprachen die U lung des *Furfurans* in *Pyrrol* und die chemische Na Fundamentalgruppe C_4H_4 beider Körper. Sie erhielte Einwirkung von Ammoniak auf Furfuran im status nasc in Gegenwart eines energisch Wasser entziehenden Mittels *Pyroschleimsäure* (100 g) wurde mit Chlorzinkammoniak und Aetzalk (60 g) gemischt und das Gemisch (je 40 g) aus Glasretorten destillirt. Es gingen über: Ammoni *Furfuran*, C_4H_4O (Siedepunkt 32°), *Pyrrol* C_4H_5N (Siedepu bis 137°), wenig Methylamin und andere seither nicht ide Producte. Da die Reaction bei nicht sehr hoher Temper sich ging, so halten Dieselben molekulare Umlagerungen geschlossen und nehmen an[2]), dafs das Pyrrol hier aus d furan nach der Gleichung $C_4H_4O + NH_3 = C_4H_5N$ hervorgegangen sei und dafs die Fundamentalgruppe C_4H Körper die gleiche sei, nämlich: –CH=CH–CH=CH- dem *Furfuran* liefsen sich durch Phosphorpentabromid und auch durch freies Brom keine wohl charakterisirten P gewinnen. — Denselben ist die Synthese des *α-Naphtylam Anilin* und *Furfuran*, O = [–CH=CH–CH=CH–], g Als nämlich ein Gemisch von Chlorzink (40 g), Pyroschle (20 g), Anilin (30 g) und Aetzkalk (12 g) in geschlossenen 12 Stunden auf 300° erhitzt wurde, entstand *α*-Napht welches sich hier aus Anilin und Furfuran im status nasc bildet haben mufste. Dem Furfuran kommt hiernach d stitution eines *Anhydrids* des noch unbekannten *Glycols*, (=CH–CH=CH(OH), zu.

G. Ciamician[3]) erörterte die Umwandlung[4]) des in *Pyridin*, resp. die Bildung[5]) von *Monochlor*- und *Mo*

---

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 486. — [2]) Vgl. die JB. f. 1884, 1149 ei handlung Derselben. — [3]) Gazz. chim. ital. **16**, 140. — [4]) JB. f. 1 — [5]) JB. f. 1881, 419; f. 1882, 482; f. 1885, 810.

pyridin aus Pyrrolkalium und Chloro- resp. Bromoform. Da das obige Monobrompyridin das β- (m-) Derivat ist [1]), so erfolgt die Reaction von Pyrrolkalium und Bromoform im Sinne der Gleichung $C_4H_4NK + CHBr_3 = C_4H_3BrNCH + KBr + HBr$. Jenem Brompyridin käme dann die Constitution zu:



Die Abhandlung von G. Ciamician und P. Silber [2]) über die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf *Pyrrol* ist auch in ein anderes Journal [3]) übergegangen.

G. Ciamician [4]) besprach die Beziehungen zwischen *Pyrrol* und *Indolderivaten*. Diese zeigen sich u. a. darin, dafs, ebenso wie man vom Pyrrol aus zu Pyridinderivaten gelangen kann [5]), aus *Indol* oder dessen Derivaten sich *Chinolinderivate* erhalten lassen. Ciamician und G. Magnanini haben nämlich mit Hülfe von Chloroform oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° aus *Methylketol* (*α-Methylindol* [6]) Chinolinderivate gewonnen. Methylketol und, weniger gut, auch *Indol* geben sämmtliche Farbenreactionen des Pyrrols in analoger Weise, z. B. mit *Isatin*, *Phenanthrenchinon* und besonders schön und leicht mit *Glyoxal*.

Die krystallographischen Untersuchungen des *Carbonylpyrrols* und *Pyrrolcarbamids* durch G. La Valle [7]) sind in ein anderes Journal [8]) übergegangen.

G. Ciamician und P. Silber [9]) berichteten über einige *disubstituirte Pyrrolderivate* und deren Constitution. Es wurden das *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol* [10]) und die *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure* (*Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure* [11]) der Oxydation unterworfen. — Von ersterem Körper lösten Sie 5 g in 500 ccm warmem Wasser, setzten Kaliumhydrat, sowie eine Auflösung von 28 g übermangansaurem Kalium in 730 ccm Wasser

---

[1]) Siehe Weidel und Blau, JB. f. 1885, 813. — [2]) JB. f. 1885, 794. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 39. — [4]) Ber. 1886, 3028. — [5]) JB. f. 1883, 657; siehe auch oben. — [6]) JB. f. 1884, 893. — [7]) JB. f. 1885, 796. — [8]) Zeitschr. Kryst. 12, 195 (Ausz.). — [9]) Ber. 1886, 1956; Gazz. chim. ital. 16, 373. — [10]) JB. f. 1884, 616 (*Pyrrylendimethylketon*); f. 1885, 798. — [11]) JB. f. 1884, 623.

hinzu und kochten nach eingetretener Entfärbung noch einige Zeit. Darauf filtrirten Sie, kochten den Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, dampften die Lösungen ein, säuerten mit Schwefelsäure an, zogen zehn- bis zwölfmal hinter einander rasch mit Aether aus und liefsen den erhaltenen Auszug verdunsten. Dabei ergab sich eine neue Säure, die *Carbopyrrylglyoxylsäure* oder *Pyrrolketondicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=[-COOH,-COCOOH]$. Die Reindarstellung der in gelbbraunen Krusten erhaltenen Säure, welche gelbe *Salze* bildete und leicht von Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und heifsem Wasser, fast nicht von Toluol, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen wurde, wäre mit zu grofsem Substanzverluste verbunden gewesen. Es wurde daher darauf verzichtet und statt der freien Säure ihr Dimethyläther in reinem Zustande dargestellt. Man führt jene zu diesem Zwecke zunächst in das *Silbersalz*, $C_7H_3NO_5Ag_2$, über, indem man die Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt. Der resultirende canariengelbe Niederschlag wird mit Jodmethyl und absolutem Aether am Rückflufskühler erhitzt. Der so entstandene *Dimethyläther*, $C_7H_3NO_5(CH_3)_2$, ergab sich durch Auskochen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus letzterem in langen, bei 144 bis 145° schmelzenden, farblosen Nadeln. Er löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, schwerer in Aether, Essigäther, schwer in Benzol, Toluol und Petroleumäther. Die Carbopyrrylglyoxylsäure liefert bei weiterer Oxydation eine *Pyrroldicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=(COOH)_2$. Zur Gewinnung der letzteren wurde das rohe Kaliumsalz der Carbopyrrylglyoxylsäure mit Aetzkali geschmolzen, bis die anfangs gelbe Schmelze weifs geworden war und eine Probe derselben durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether eine Säure ergab, die mit salpetersaurem Silber eine nicht mehr gelbe, sondern weifse Fällung erzeugte. Man löst darauf die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, extrahirt wiederholt mit Aether und krystallisirt dessen grauen Verdunstungsrückstand aus heifsem, mit 2 Vol. Wasser versetztem Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle und Verdunstenlassen über Schwefelsäure um. Die sich derart in sehr guter Aus-

beute ergebenden weifsen Krystallkrusten der Säure lösen sich in Aether, Aceton, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, nicht in Essigäther, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Aus verdünntem Alkohol erscheint der Körper bald in warzenartigen weifsen Krusten, bald in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinten Nadeln. Salzsäure nimmt ihn in der Hitze unter Rothfärbung auf. Bei etwa 260° schwärzt sich die Substanz und zersetzt sich unter partieller Sublimation in Pyrrol und Kohlensäure. Im luftverdünnten Raume erhitzt, spaltet sich die Säure viel glatter und ein gröfserer Theil derselben sublimirt nahezu unzersetzt. Eine Monocarbonsäure entsteht dabei nur in sehr geringer Menge. Die Salze der Dicarbonsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden lösen sich sämmtlich in Wasser. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Ag_2NO_4$, ist ein weifser, käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen farblosen Nadeln des *Baryumsalzes* werden von Wasser nur schwer wieder aufgenommen. Auch das Verhalten der wässerigen Lösungen der Säure gegen einige Metallsalzlösungen wurde studirt. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl unter Rückflufs resultirt der *Dimethyläther*, $C_6H_3(CH_3)_2NO_4$. Dabei wird zweckmäfsig mit absolutem Aether verdünnt. Zur Reindarstellung des Aethers verdampft man, löst in kochendem Wasser, läfst erkalten und krystallisirt aus heifsem Wasser um. Es scheidet sich alsdann der Körper in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 132° aus. Derselbe wird leicht von Aether, Alkohol, Benzol und kochendem Wasser aufgenommen und in langen farblosen Nadeln wieder abgeschieden. Der auf analoge Weise erhaltene *Diäthyläther* bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln. — Zur Oxydation der *Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $(C_4H_2NH)=[-COOH,-COCH_3]$, wurde die Lösung von 4 g der letzteren in 400 ccm Wasser alkalisch gemacht und mit einer Auflösung von 7,6 g übermangansaurem Kalium in 200 ccm Wasser in gleicher Weise behandelt, wie oben beim Dipseudoacetylpyrrol angegeben worden ist. Auch die weitere Verarbeitung geschah wie dort. Es resultirte auch hier die oben beschriebene *Carbopyrrylglyoxylsäure*. Von dem *Dimethyläther*, $C_7H_3(CH_3)_2NO_5$, der

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure beweist, dafs in der Carbopyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure einnimmt, und dafs die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudacetyl-α-carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Dafs die beiden Carbopyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln: *α-Carbopyrrolsäure* [1]), $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pseudoacetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon* [2]), $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, *Carbopyrrylglyoxylsäure* (*Pyrrolketondicarbonsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrroldicarbonsäure*, $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pyrrylmethylketoncarbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$, und *Pyrrylendimethylketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*), $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$. Ob die Stellungen α und α_1 unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylirung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht [3]). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der α-Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen α und α_1 im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

---

[1]) JB. f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — [3]) JB. f. 1884, 622.

mit Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes mit 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten die hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituirenden Radicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrscheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer[1]) erhielt ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er löste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heifs und gerieth rasch ins Kochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschlufs einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprachen. Sie können nach der Gleichung $2 C_3H_6O + 2 C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2 H_2O + 2 H$ entstanden sein. Die Verbindung schmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt sie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi[2]) berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet seideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verwandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn die Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krystallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g Alloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und läfst erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

[1]) Ber. 1886, 2184. — [2]) Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. 16, 198.

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure beweist, daſs in der Carbopyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure einnimmt, und daſs die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudacetyl-α-carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Daſs die beiden Carbopyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln: *α-Carbopyrrolsäure* [1]), $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pseudoacetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon* [2]), $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, *Carbopyrrylglyoxylsäure* (*Pyrrolketondicarbonsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrroldicarbonsäure*, $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrrylmethylketoncarbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$, und *Pyrrylendimethylketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*), $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$. Ob die Stellungen α und α_1 unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylirung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht [3]). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der α-Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen α und α_1 im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

---

[1]) JB. f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — [3]) JB. f. 1884, 622.

it Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes it 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten ie hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituirenden adicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer[1]) erhielt ein schön krystallisirendes Condentionsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er ste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. ie Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heiſs und gerieth rasch ins ochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschluſs nige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön isgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen it Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ itsprachen. Sie können nach der Gleichung $2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2O + 2H$ entstanden sein. Die Verbindung chmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, chwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt ie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi[2]) berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet eideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verrandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn ie Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krytallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g lloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und ſst erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in ether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

---

[1]) Ber. 1886, 2184. — [2]) Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. 16, 198.

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure beweist, dafs in der Carbopyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure einnimmt, und dafs die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudacetyl-α-carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Dafs die beiden Carbopyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln: *α-Carbopyrrolsäure* [1]), $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pseudoacetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon* [2]), $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, *Carbopyrrylglyoxylsäure* (*Pyrrolketondicarbonsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrroldicarbonsäure*, $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrrylmethylketoncarbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$, und *Pyrrylendimethylketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*), $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$. Ob die Stellungen α und α_1 unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylirung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht [3]). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der α-Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen α und α_1 im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

---

[1]) JB. f. 1881, 620. — [2]) JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — [3]) JB. f. 1884, 622.

nit Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes nit 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten ie hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituirenden Radicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrscheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer[1]) erhielt ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er löste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heifs und gerieth rasch ins Kochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschlufs einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprachen. Sie können nach der Gleichung $2\,C_3H_6O + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2\,H_2O + 2\,H$ entstanden sein. Die Verbindung schmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt sie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi[2]) berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet seideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verwandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn die Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krystallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g Alloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und läfst erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

---

[1]) Ber. 1886, 2184. — [2]) Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. 16, 198.

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure beweist, dafs in der Carbopyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure einnimmt, und dafs die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudacetyl-α-carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Dafs die beiden Carbopyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln: *α-Carbopyrrolsäure* [1]), $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pseudoacetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon* [2]), $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, *Carbopyrrylglyoxylsäure* (*Pyrrolketondicarbonsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrroldicarbonsäure*, $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrrylmethylketoncarbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$, und *Pyrrylendimethylketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*), $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$. Ob die Stellungen α und α_1 unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylirung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht [3]). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der α-Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen α und α_1 im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

1) JB. f. 1884, 620. — 2) JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — 3) JB. f. 1884, 622.

mit Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes mit 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten die hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituirenden Radicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrscheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer[1]) erhielt ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er löste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heifs und gerieth rasch ins Kochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschlufs einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprachen. Sie können nach der Gleichung $2 C_3H_6O + 2 C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2 H_2O + 2 H$ entstanden sein. Die Verbindung schmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt sie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi[2]) berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet seideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verwandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn die Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krystallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g Alloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und läfst erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

---

[1]) Ber. 1886, 2184. — [2]) Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. **16**, 198.

kochendem Wasser nur unter starker Blaufärbung löslich. Sied
der Alkohol nimmt sie ziemlich schwer auf und scheidet sie bei f
willigem Verdunsten in kleinen, fast farblosen, krystallinischen K
nern wieder ab. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt sich
Körper ohne vorhergehendes Schmelzen. Die Analyse ergab
Formel $C_8H_7N_3O_4$, welche der Summe von je 1 Mol. Pyrrol und
oxan entspricht. Die Substanz löst sich in starker Kalilauge u
Ammoniakentbindung, welche beim Kochen stark zunimmt.
nunmehr gelbbraune Flüssigkeit giebt nach dem Ansäuern
Aether eine sauer reagirende, krystallinische, sehr leicht zer
liche und dabei rothbraune, amorphe Körper liefernde Substan

G. Ciamician und P. Silber [1]) haben die von Ciamician
Magnaghi [2]) dargestellte Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ von *Alloxan*
Pyrrol näher untersucht. Die früher [2]) erwähnte Farbstoffbil
bei der Herstellung dieses Körpers unterbleibt fast ganz, wenn
Alloxan völlig frei von Säuren ist. Spuren der letzteren, namen
aber von Mineralsäuren, geben zur Entstehung des Farbstoffes
lafs, infolge des Eintretens einer secundären Reaction. D
Nebenproduct ist sehr schwer zu entfernen. Man kann auch bei
wendung von gewöhnlichem Alloxan die Farbstoffbildung dad
umgehen, dafs man der Flüssigkeit eine geringe Menge Soda
setzt. Man löst die, 5 g Pyrrol im Verhältnifs der Molek
gewichte entsprechende Menge Alloxan in 100 ccm wa
Wassers, fügt einige Tropfen einer verdünnten Sodalösung
5 g Pyrrol hinzu. Letzteres löst sich leicht auf und beim E
ten fällt die erwähnte Verbindung (*Pyrrolalloxan*) in we
Blättchen aus. Diese werden ziemlich leicht von heifsem W
oder verdünntem Alkohol aufgenommen und erscheinen da
wieder in farblosen Blättchen beziehungsweise kleinen Na
Bei längerem Erhitzen des Körpers (1 g) mit Wasser (50
am Rückflufskühler wird die anfangs farblose Lösung zun
violett und später schmutzigviolett bis beinahe schwarz, i
sich ein amorpher Körper abscheidet und Pyrrol frei

---

[1]) Ber. 1886, 1708; Gazz. chim. ital. 16, 357. — [2]) Dieser JB.
Abhandlung.

Gegenwart von Säuren beschleunigt diese Zersetzung erheblich. Das Pyrrollalloxan liefert in wässerig-ammoniakalischer Lösung mit der berechneten Menge salpetersauren Silbers sofort einen weifsen Niederschlag der *Silberverbindung* $C_8H_5N_3O_4Ag_2$. Diese färbt sich am Lichte rasch gelbbraun und zersetzt sich beim Erhitzen unter leichter Verpuffung. — Das *N-Monomethylpyrrol*, $C_4H_4NCH_3$, verbindet sich gleichfalls leicht mit Alloxan. Zur Bereitung des *N-Monomethylpyrrolalloxans*, $C_8H_6N_3O_4(CH_3)$, trägt man 5 g Methylpyrrol in eine warme wässerige Lösung von reinstem Alloxan (äquimolekulare Menge) ein, wobei sich ersteres auflöst. Beim Abkühlen fällt die Molekülverbindung in weifsen Blättchen aus. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem oder heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich das Methylpyrrolalloxan theilweise ebenso wie das Pyrrolalloxan. Die Lösung wird zuerst grün, dann gelbbraun. — Dieselben untersuchten ferner eingehender (siehe Ciamician und Magnaghi, S. 727) die Einwirkung von Kalilauge auf das Pyrrolalloxan, und zwar liefsen Sie die Reaction nur in der Kälte vor sich gehen. 50proc. Kalilauge (50 ccm) wurde mit Pyrrolalloxan (10 g) versetzt, die unter Ammoniakentwickelung gelb gewordene Flüssigkeit mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnt und unter Abkühlung mit Essigsäure deutlich angesäuert. Es entwickelte sich unter Rothbraunfärbung der Flüssigkeit Kohlensäure und nach einiger Zeit schieden sich Blättchen ab, die man nach dem Waschen mit Wasser im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Aus der Mutterlauge ergab sich durch Ausziehen mit Aether noch eine weitere Menge desselben Körpers, welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wie oben behandelt wurde. Zur Reinigung löst man das Product in absolutem Essigäther, behandelt in gelinder Wärme mit Thierkohle und versetzt mit Petroleumäther. Die hierdurch ausgefällte weifse, voluminöse Substanz bildete nach dem Absaugen und wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Essigäther weifse Blättchen von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2O_3$. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, in Wasser und Essigäther, schwerer in Aether, kaum in

Benzol und Petroleumäther. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Gelb- und Rothfärbung. Wird jetzt abgekühlt, so fällt eine amorphe, scharlachrothe Masse aus, die später braun wird. Die obige weifse Verbindung $C_7H_6N_2O_3$ schmilzt nicht in der Hitze, sondern verkohlt. Sie besitzt deutlich saure Reaction, löst sich leicht in den Lösungen der freien und kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die *Silberverbindung* $C_7H_5AgN_2O_3$ wird durch Versetzen einer wässerig-ammoniakalischen Auflösung jenes Körpers mit der berechneten Menge Silbernitrat als weifse Fällung erhalten, welche nach dem Trocknen bei 100° obiger Formel entspricht. Ueberschüssiges Jodmethyl führt dieselbe, langsam schon in der Kälte, rasch und unter partieller Zersetzung bei 100° in die *Methylverbindung* $C_7H_5(CH_3)N_2O_3$ über. Zur Isolirung der letzteren zieht man die schwarze Reactionsmasse mit heifsem Essigäther aus, behandelt die rothbraune Lösung mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit Petroleumäther und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus heifsem Essigäther um, wobei sich die Methylverbindung in weifsen Blättchen ergiebt. Dieselbe wird von Wasser, Alkohol und warmem Essigäther, nicht von Aether und Ligroïn aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und bleibt auch bei längerem Kochen ungefärbt. Freie und kohlensaure Alkalien lassen sie ungelöst. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung. Auf Platinblech erhitzt, sublimirt sie theilweise und schmilzt unter partieller Zersetzung. Bei etwa 160 bis 170° zersetzt sie sich unter Schmelzen. Ciamician und Silber halten für das Pyrrolalloxan die Constitutionsformel $HNC_4H_3-CO-CO-CO-NH-CO-NH_2$ für die wahrscheinlichste. Dafs der Körper eine einfache Additionsverbindung von Alloxan und Pyrrol sei, ist deshalb ausgeschlossen, weil er mit Kalihydrat kein Pyrrol regenerirt. Das durch die zuletzt erwähnte Behandlung entstehende Product $C_7H_6N_2O_3$ könnte die Formel $HNC_4H_3-CO-CO-CONH_2$ haben. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs das Derivat beim Schmelzen mit Kalihydrat Carbopyrrolsäure, allerdings nur in geringer Menge, giebt. Nicht günstigere Resultate wurden mit Baryumhydrat, durch längeres

chen mit Kalilauge oder durch Oxydation, erzielt. Wenn man noch unbekannte Verbindung CHO–CO–COOH als *Mesoxyl-ure* bezeichnet, so würden sich die oben beschriebenen Körper $H_7N_3O_4$ und $C_7H_6N_2O_3$ als *Pyrrylmesoxylharnstoff* resp. *Pyrryl-soxylamid* auffassen lassen.

O. Fischer und E. Hepp[1]) haben *Pyrrol*, *Aethylpyrrol*, *Phenyl-rrol*, *αα-Dimethylpyrrol* und *α-Pyrrolcarbonsäure* mit *Diazover-ndungen* der Benzol- und Naphtalinreihe combinirt. Unter allen ersuchsbedingungen ergaben sich dabei nur Azoverbindungen, ine Diazoamidokörper. — Die Reaction des Pyrrols mit Diazoderi-ten verläuft verschieden, je nachdem man die Körper in saurer, utraler oder alkalischer Lösung zusammenbringt. In saurer, eckmäfsig essigsaurer Flüssigkeit entsteht ein *normaler Azo-rbstoff*, in neutraler oder alkalischer ein Disazokörper oder ein emenge eines solchen mit einer Azoverbindung. *Pyrrolazobenzol*, $_4NH_4N=NC_6H_5$, ergiebt sich in folgender Weise: Pyrrol (10 g) ird in Alkohol (500 g) gelöst, eine Lösung von essigsaurem Natrium (25 g) in wenig Wasser und allmählich eine mäfsig concentrirte Auflösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Dabei mufs sehr sorgfältig mit Eis gekühlt werden. Die gelbe Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Eiswasser gelbe Nadeln ausfallen, die wiederholt aus stark verdünntem Alkohol umkry-stallisirt werden. Die derart resultirenden, hellcitronengelben Nadeln schmelzen bei 62°. Bei mangelhafter Abkühlung tritt ein grünes Harz auf. Pyrrolazobenzol löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn. Aus letzterem erscheint in compacten, gut ausgebildeten Krystallen mit bläulichem eflex. Der Körper hat basische Eigenschaften. Er wird von rdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe sehr leicht gelöst und rch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. Das *Chloro-atinat* stellt kleine, mennigrothe, schwer in kaltem Wasser lös-he Nadeln vor. Beim Kochen der Lösungen erfolgt Zersetzung ter Braunfärbung. Reductionsmittel spalten das Pyrrolazo-nzol sehr leicht. Beim Behandeln des letzteren mit Zinkstaub

[1]) Ber. 1886, 2251.

in alkalischer Lösung entsteht Anilin. Kleine Mengen des Az körpers lassen sich unzersetzt destilliren. — In Gegenwart v ätzenden oder kohlensauren Alkalien liefert Pyrrol (1 Mol.) n Diazobenzolchlorid (1 Mol.) vorwiegend *Pyrroldisazodiben* $C_4NH_3(-N=NC_6H_5)_2$, neben wenig Pyrrolazobenzol. Erster wird glatt bei Anwendung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid in alk lischer Lösung auf 1 Mol. Pyrrol erhalten, ferner durch Zusamme bringen des Pyrrolazobenzols in alkalischer alkoholischer Lösu mit Diazobenzolchlorid in der Kälte. Zur Darstellung des Pyrr disazodibenzols mischt man zweckmäfsig Pyrrol mit 20 bis 30 Thl verdünnter Natronlauge, setzt etwas Alkohol hinzu und trä unter sorgfältigem Kühlen nach und nach 2 Mol. Diazobenz chlorid ein. Der sich allmählich abscheidende Körper bild prächtige, bronceglänzende, rothbraune Blättchen, nachdem durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkoh gereinigt worden ist. Derselbe löst sich ziemlich schwer Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht Benzol. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist sch blau gefärbt. Durch diese Reaction unterscheiden sich die ei fachen *Disazopyrrolderivate* scharf von den in starker Schwef säure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen. Wass scheidet aus den blauen Lösungen ziegelrothe Flocken ab. Kalt verdünnte Salzsäure nimmt das Pyrroldisazodibenzol mit rothgelb Farbe auf. Die concentrirte Säure verwandelt es in harzig grünschwarze Massen. Die Alkohollösungen der Disazoverbindun geben auf Zusatz starker Salzsäure schöne, tiefrothviolette Flüssig keiten, mit etwas Alkalilauge eine schöne fuchsinrothe Färbung Das Pyrroldisazodibenzol schmilzt bei 131° und läfst sich be höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. — Durch Kochen des Pyrroldisazodibenzols in alkoholischer Lösung mit Natron (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl, bis die Flüssig keit braungelb wird und Zusatz von Natronlauge keine roth Färbung mehr hervorruft, entsteht *Methylpyrroldisazodiben* $C_4N(CH_3)H_2(-N=NC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in feurigroth schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. — *Pyrr azo-p-toluol*, $C_4NH_4-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$, erhält man, unt

ndung von p-Diazotoluolchlorid statt des Diazobenzolchlorids, erselben Weise wie das Pyrrolazobenzol. Es ähnelt dem ren sehr in seinem Verhalten und bildet hellgelbe, flache ln vom Schmelzpunkt 82°, die oft feder- oder büschelförmig rdnet sind. — *Pyrroldisazodi-p-toluol*, $C_4NH_3=[-N=$ $C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$, wird ganz analog dem Pyrroldisazodibenzol nnen. Es krystallisirt in schönen, rothen Prismen mit stahlem Reflex, löst sich sehr schwer selbst in kochendem Alkohol, ilzt bei 179° und wird von concentrirter Schwefelsäure mit htvoll blauer Farbe aufgenommen. Bei Zusatz von starker efelsäure zu der alkoholischen Auflösung des Körpers ent- t eine rothviolette Färbung. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol*, $(C_2H_5)H_2=[-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$, wird erhalten durch Lösen vorigen Verbindung in sehr viel heifsem Alkohol, Zusatz von ol. Aetznatron und Kochen mit einem Ueberschufs von Jod- hyl, bis die anfangs rothe Farbe in Hellbraun übergegangen Schon hierbei scheidet sich der neue Körper in schönen, Amidoazobenzol in der Farbe völlig gleichenden Nadeln aus. se lösen sich schwer in Alkohol und die feurigrothgelbe Lö- g wird durch Natronlauge nicht verändert. Hierdurch unter- idet sich dieser Körper scharf vom vorigen. Das äthylirte duct schmilzt bei 180°. Es ist identisch mit einem von Koch (siehe weiter unten) aus Aethylpyrrol und p-Diazotoluol- rid erhaltenen Körper. — *Pyrrolazo-α-naphtalin*, C_4NH_4-N $N_{[\alpha]}C_{10}H_7$, bildet schöne, rothgelbe Blättchen mit schwach ettem Oberflächenglanz, die leicht in Alkohol löslich sind, bei ° schmelzen und in ihren allgemeinen Charakteren den ent- chenden Verbindungen aus Diazobenzol und Diazotoluol sehr eln. — *Pyrroldisazodi-α-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=N_{[\alpha]}C_{10}H_7]_2$, lt schöne, cantharidenglänzende, in Alkohol mit tiefdunkel- rother Farbe lösliche Nädelchen vor. Diese Lösung wird in Kälte durch starke Salzsäure malvenähnlich gefärbt. Die ösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist blau und t auf Zusatz von Wasser eine Fällung dunkelvioletter Flocken. *Pyrrolazo-β-naphtalin*, $C_4NH_4-N=N_{[\beta]}C_{10}H_7$, fällt beim Ein- en einer stark salzsauren Lösung von Diazo-β-naphtalinchlorid

in eine Auflösung von Pyrrol in etwa 50 Thln. Alkohol, bei Anwesenheit von essigsaurem Natrium, in dunkelgrüngelben Blättchen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet die Verbindung sehr schöne, goldbroncefarbige Blättchen vom Schmelzpunkte 101°. — *Pyrroldisazodi-β-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=N_{[\beta]}C_{10}H_7]_2$, zeigt kupferbroncefarbige, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 228°, die sich in starker Schwefelsäure mit blauer, sehr rasch in ein schmutziges Dunkelbraun umschlagender Farbe lösen. Die Auflösung in Alkohol wird durch starke Salzsäure rothviolett gefärbt; der letztere nimmt den Körper ziemlich schwer auf. — *Pyrroldisazobenzol-β-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=NC_6H_5, -N=N_{[\beta]}C_{10}H_7]$, entsteht, wenn man Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung mit Soda und Diazo-β-naphtalin zusammenbringt. Es scheidet sich derart in kleinen, bei 151° schmelzenden, schwer in Alkohol löslichen, ziegelrothen Blättchen mit bläulichem Reflex ab. Das in gleicher Weise aus Pyrrolazo-β-naphtalin und Diazobenzolchlorid entstehende *Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol* ist mit der vorigen Substanz identisch. Diese Thatsache spricht für eine symmetrische Stellung der Azogruppen zum Pyrrolstickstoff. — Um *Phenylpyrrolazobenzol*, $C_4N(C_6H_5)H_3-N=NC_6H_5$, darstellen zu können, wurde aus Pyrrolkalium und Brombenzol das *Phenylpyrrol* bereitet und dieses mit Diazobenzolchlorid so behandelt, wie oben für das Pyrrol und Aethylpyrrol angegeben worden ist. — Das *Phenylpyrrolazobenzol*, $C_4N(C_6H_5)H_3-N=NC_6H_5$, bildet schöne, bläulich schimmernde, braune Prismen oder lange, dünne, rothgelbe Nadeln mit schwachem bläulichem Reflex. Der Schmelzpunkt ist 117°. Alkohol nimmt es ziemlich leicht, concentrirte Schwefelsäure mit rothvioletter, alkoholische Salzsäure mit blutrother Farbe auf. Zinkstaub reducirt die Lösung der Verbindung in Ammoniak oder Natronlauge rasch, unter Bildung von Anilin und einer, farblose Blättchen bildenden Substanz. Letztere färbt sich äufserst rasch bläulichroth, dann dunkelschwarz. Wahrscheinlich ist sie *Amidophenylpyrrol*. — Aus Diazo-p-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung erhielt H. Koch das *Pyrrolazo-p-dimethylamidobenzol*. Es wurde p-Dimethylphenylen-

diamin (1 Thl.) in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt und das Ganze in eine, mit Eis gut gekühlte Lösung von überschüssigem Pyrrol (1 Thl.) in sehr verdünnter Natronlauge, bei Gegenwart von etwas Alkohol, nach und nach eingetragen. Dabei schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen in Alkohol gelöst wurde. Aus der mit Thierkohle gekochten grünen, noch heifsen Lösung fällte 1 Vol. heifses Wasser den neuen Körper in grün schillernden, schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 159° aus. Die *Salze* dieser Base sind grün gefärbt. Letztere bildet anscheinend zwei Reihen von Salzen. Stark verdünnte Salzsäure löst sie mit schön grasgrüner, concentrirte Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Der in der salzsauren Lösung durch Platinchlorid hervorgerufene dunkelgrüne Niederschlag scheint amorph zu sein. — H. Koch stellte auch die *Azofarbstoffe* aus *Aethylpyrrol* dar, welche meistens schön krystallisiren. Das *Aethylpyrrolazo-p-toluol*, $C_4N(C_2H_5)H_3-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$, wurde durch Eintragen von Diazo-p-toluolchlorid in eine alkoholische Lösung von Aethylpyrrol (1 Thl. in 60 Thln. Alkohol) bei Gegenwart von überschüssigem essigsaurem Natrium und unter Kühlen mit Eisstücken bereitet. Als Er nach einiger Zeit Eiswasser hinzufügte, entstand ein gelbrother Niederschlag, der aus Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser in dicken rothen Prismen auskrystallisirte. Diese schmolzen bei 62°. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber, verdünnte Salzsäure mit rothgelber Farbe. Das in kaltem Wasser schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet kleine, ziegelrothe Nadeln. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol* ergiebt sich glatt bei der Reaction von 1 Mol. Diazo-p-toluolchlorid, in alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat, auf Aethylpyrrolazo-p-toluol. Es ist identisch mit dem S. 733 beschriebenen Aethylpyrroldisazodi-p-toluol. — Das genau analog dem Aethylpyrrolazo-p-toluol zu erhaltende *Aethylpyrrolazo-β-naphtalin*, $C_4N(C_2H_5)H_3-N=N_{[\beta]}C_{10}H_7$, krystallisirt in dicken rothen Tafeln vom Schmelzpunkt 74°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelrothgelber Farbe, verdünnte Salzsäure ziemlich schwer auf. Das ebenfalls schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet

kleine, bordeauxrothe Nadeln. — Als Diazobenzolchlorid oder Diazo-p-toluolchlorid in eine eiskalte alkalische Lösung von *α-Carbopyrrolsäure*[1]) eingetragen wurde, entstanden sofort rothe Farbstoffe, die sich aber als Pyrroldisazodibenzol und Pyrroldisazodi-p-toluol erwiesen. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den *Methyläther* der α-Carbopyrrolsäure scheint nur eine Azo-, nicht eine Disazoverbindung erzeugt zu werden. — Schliefslich wurde noch das Verhalten des Diazobenzolchlorids gegen *α-α-Dimethylpyrrol*[2]) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium untersucht. Es resultirte eine stark basische Substanz, die sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure unverändert auflöste, durch Ammoniak in citronengelben Flocken wieder ausgefällt wurde. Der Körper löste sich leicht in Aether und Alkohol, mit gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das sehr charakteristische *salzsaure Salz* krystallisirte aus warmer verdünnter Salzsäure in schönen, rothgelben Prismen. Das goldgelbe *Chloroplatinat* war schwer in kaltem Wasser löslich. Die Base krystallisirte aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Sie scheint eine Azoverbindung zu sein. — Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol-β-naphtalins mit dem Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol läfst sich schliefsen, dafs die Azogruppen in das Pyrrolmolekül in symmetrischer Stellung zum Stickstoff eintreten. Obige Disazokörper wären demnach entweder αα- oder ββ-Derivate des Pyrrols. Dafs die α-Carbopyrrolsäure mit Diazosalzen unter Zerstörung der Carboxylgruppe dieselben Producte liefert wie Pyrrol selbst, spricht für die αα-Stellung. Andererseits zeigt das Verhalten des αα-Dimethylpyrrols, dafs, falls die α-Positionen beide besetzt sind, die Diazoverbindungen auch in die β-Stellungen eingreifen können.

G. Ciamician und P. Silber[3]) liefsen Essigsäureanhydrid auf die *Homopyrrole* (*Methylpyrrole*[4]) einwirken, und zwar direct auf das Gemisch von α- und β-Homopyrrol, wie es sich nach der Methode von Ciamician und Dennstedt[5]) aus dem Thieröle

[1]) JB. f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1885, 809. — [3]) Ber. 1886, 1408; Gazz. chim. ital. 16, 352. — [4]) JB. f. 1881, 423. — [5]) Dieser JB. S. 721.

Hülfe von Aetzkali gewinnen läfst. Zur Isolirung der Methyl-
role wurde Thieröl zunächst von den Pyridinbasen und den
ilen der Fettsäuren befreit, sodann fractionirt, und der über
⁰ siedende Antheil wiederholt mit wenig Kali gekocht, welches
ichst das Pyrrol bindet. Man giefst schliefslich das unange-
fene Oel von dem dunkel gefärbten, geschmolzenen Bodensatze
letzten Operationen ab, wäscht diesen mehrmals mit absolutem
her und zersetzt ihn mit Wasser. Das resultirende ölige Ge-
ch der höheren Pyrrole wurde mit Wasserdampf destillirt,
n rectificirt und der zwischen 140 und 153^0 übergehende
il direct acetylirt. In dem vorliegenden *Thieröle* war der
alt an Homopyrrolen sehr gering. Der letztere scheint je
h der Herkunft des Rohmaterials stark verschieden sein zu
nen. Das Gemisch der Homopyrrole (25 g) wurde mit Essig-
reanhydrid (150 g) und frisch geschmolzenem Natriumacetat
g) am Rückflufskühler sechs bis acht Stunden lang zum Sieden
itzt, die dunkle Reactionsmasse unter vermindertem Druck aus
n Wasserbade destillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt
l mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein schwach nach
zaldehyd riechendes Oel über, welches weiter unten näher
prochen werden wird. Den theilweise verharzten Destillations-
kstand neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium, zieht
derholt mit Aether aus, destillirt dessen öligen, braunen
dunstungsrückstand um und kühlt das Product durch eine
chung von Schnee und Kochsalz ab. Die theilweise erstarrte
se wurde abgesaugt, das ablaufende Oel noch mehrmals in
cher Weise abgekühlt u. s. w. Die festen krystallinischen
scheidungen ergaben beim wiederholten Umkrystallisiren aus
sem Wasser kleine, weifse, bei 85 bis 86^0 schmelzende Nadeln
der Zusammensetzung $C_4H_3N(CH_3, COCH_3)$. Da heifse
ilauge den Körper nicht zersetzt und mit ammoniakalischer
ernitratlösung eine Silberverbindung resultirt, so ist die Ver-
lung nicht Acetylmethylpyrrol, sondern ein Homologes des
ylmethylketons und demnach als *Methylpyrrylmethylketon* oder
udoacetylmethylpyrrol (*Pseudoacetylhomopyrrol*), $HN(CH_3)C_4H_2$
)$-CH_3$, zu bezeichnen. Die Substanz siedet unzersetzt bei

240°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Ligro Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform, schwerer in heifs Wasser. Die *Silber*verbindung, $C_4H_2(CH_3, COCH_3)NAg$, fä aus der wässerigen Lösung des Körpers auf Zusatz von salpet saurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak als weifser Nied schlag aus. Das oben erwähnte, mit Wasserdampf übergegange Oel mit an Benzaldehyd erinnerndem Geruche wurde zur weite Reinigung noch mehrmals mit Dampf umdestillirt, schliefslich Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand wied holt fractionirt destillirt. Es resultirten derart zwei Fraction von den resp. Siedepunkten 196 bis 197° und 202 bis 203° u von gleicher Zusammensetzung, nämlich C_7H_9NO. Es sind *Acet methylpyrrole*, welche die Acetylgruppe an den Stickstoff gebund enthalten. Sie sind fast unlöslich in Wasser, geben mit amm niakalischer Silberlösung keine *Silberverbindungen* und werd durch Alkalien leicht verseift. — *Pyrrylendimethyldiketon* ergab b der Oxydation [1]) mit übermangansaurem Kalium eine *Carbopyrr glyoxylsäure*, $(C_4H_2NH)=[-COCOOH, -COOH]$, deren *Methyläth* bei 144 bis 145° schmolz. Diese Säure liefert beim Schmelzen m Kaliumhydrat eine *Pyrroldicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=[(-COOH)$ deren *Methyläther* bei 132° schmilzt.

M. Dennstedt und Zimmermann [2]) untersuchten die Ei wirkung von *Phtalsäureanhydrid* auf die *C-Monomethylpyrr* (*α*- und *β-Homopyrrol* [3]), $C_4H_3(CH_3)NH$. — Als 5 g des bei 142 b 143° siedenden C-Methylpyrrols (*β*-Homopyrrols) in 3 Vol. E essig gelöst und mit etwa 10 g Phtalsäureanhydrid fünf Stund in geschlossenem Rohre auf ungefähr 200° erhitzt wurden, res tirte eine halbfeste schwarze Masse. Man spült diese mit heifs Alkohol in eine Schale, verdampft vollständig zur Trockne u krystallisirt wiederholt aus siedendem Alkohol um. Dabei res tirt die entstandene Verbindung zunächst in rothgelben, zule in braunen Nadeln, welche bei wiederholtem Sublimiren sch citrongelbe, gefiederte Nadeln liefern. Letztere — von

---

[1]) Vgl. Dieselben, JB. f. 1885, 1638; diesen JB. S. 723. — [2]) Ber. 1 2200. — [3]) JB. f. 1881, 423.

Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ — erweichen bei 205° und sind bei 215° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Aether. Er zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Aus seiner Lösung in warmer verdünnter Kalilauge läfst sich nach dem Ansäuern die freie *Säure* $C_{13}H_{11}NO_3$ durch Aether ausziehen. Diese hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunes Oel, welches beim Stehen rasch krystallinisch erstarrt. Man kann die Säure aus heifsem Wasser oder besser durch wiederholtes Lösen in warmem Aether, Schütteln mit Thierkohle und Verdunstenlassen umkrystallisiren. Die so in farblosem Zustande erhaltene Substanz beginnt bei 150° sich zu bräunen und schmilzt bei 159° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Sie geht leicht in ihr Anhydrid über, und zwar durch Erhitzen (unter starker Zersetzung) oder durch Kochen in wässeriger Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak. Ihr *Silbersalz*, $C_{13}H_{10}NO_3Ag$, fällt aus einer Lösung der Säure in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Silbernitratlösung und etwas Ammoniak als weifses, krystallinisches Pulver nieder, welches sich in überschüssigem Ammoniak löst. — Als das C-Methylpyrrol vom Siedepunkte 147 bis 148° (*α-Homopyrrol*) in gleicher Weise mit Phtalsäureanhydrid behandelt und das Product wie oben weiter behandelt wurde, resultirten den dort beschriebenen ähnliche, gelbe Nadeln, welche bei 151° weich wurden und bei 157° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute war sehr schlecht. Auch dieser Körper — von der Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ — zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Verdünnte Kalilauge nimmt ihn in der Wärme auf. Nach dem Ansäuern läfst sich aldann die *Säure* $C_{13}H_{11}NO_3$ durch Aether extrahiren. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als braunrothes Oel, welches bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer röthlichen, körnig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese mit kaltem Alkohol gewaschen, so resultirt unter erheblichem Substanzverluste die Säure in farblosen, bei 170 bis 172° zu einer dunkelrothen bis schwarzen Flüssigkeit schmelzenden Krystallen. Das *Silbersalz* wird aus einer Lösung

der Säure in Ammoniakflüssigkeit durch salpetersaures Silber als weifses Krystallpulver abgeschieden.

M. Dennstedt und J. Zimmermann[1]) haben die Einwirkung des *Paraldehyds* auf *Pyrrol* studirt. Gleiche Theile beider Flüssigkeiten reagiren, in Gegenwart von gekörntem Chlorzink, rasch unter Braunfärbung und Selbsterhitzung der Masse bis zum Sieden auf einander. Nachdem die freiwillige Einwirkung schwächer geworden war, wurde noch einige Zeit gekocht, sodann Wasser zugesetzt und im Dampfstrome destillirt, wobei nur Wasser und Paraldehyd übergingen und eine beträchtliche Menge eines braunen Harzes hinterblieb. Bei der abermaligen Destillation des letzteren mit Aetzkali und Dampf schmolz das Harz, ohne eine alkalisch reagirende oder eine sonstige neue Substanz (*Picolin*) übergehen zu lassen. Bei der directen Destillation des getrockneten Harzes bis zur Verkohlung der ganzen Masse stieg das Thermometer bis zu 200° und es ergab sich ein Product, welches stark nach Pyrrol roch und etwa zur Hälfte aus solchem bestand. Bei der fractionirten Destillation ging nach dem Pyrrol eine gröfsere Portion bei 160 bis 170°, ein Rest später bis gegen 190° über. Der Theil vom Siedepunkte 160 bis 170° hatte pyrrolähnlichen Geruch. Es hatte sich wahrscheinlich ein *höheres Pyrrol* gebildet. Letzteres sowie auch Pyrrol selbst scheint mit dem Chlorzink eine nicht durch siedendes Wasser und Alkali, wohl aber durch Destillation zerlegbare Doppelverbindung eingegangen zu sein. In der That bildete sich beim Kochen einer Mischung aus 10 g Pyrrol und 60 g Toluol mit einigen Grammen gekörntem Chlorzink nach kurzer Zeit ein Harz, welches nach Entfernung des Toluols bei der Destillation einen Theil des angewandten Pyrrols zurücklieferte. Dieses Verhalten des Pyrrols läfst sich indessen zu seiner Abscheidung aus dem Thieröl nicht wohl verwerthen. — Bei einem zweiten Versuche wurden 50 g Pyrrol, 50 g Paraldehyd und 12 g gekörntes Chlorzink zusammengebracht. Nach Beendigung der freiwilligen Reaction erhitzten Sie noch einige Zeit zum Kochen und unter-

[1]) Ber. 1886, 2189.

warfen dann das Product direct der fractionirten Destillation. Nachdem Wasser, Paraldehyd und Pyrrol fortgegangen waren, wurden die höher siedenden Antheile getrennt aufgefangen und noch mehrmals rectificirt. Sie lieferten schliefslich nur Pyrrol, eine gröfsere von 160 bis 170° siedende und eine kleinere von 175 bis 185° siedende Fraction. Diese höher siedenden Antheile erwiesen sich als wahre Pyrrole und lieferten sowohl beim Kochen mit Kalium als mit Aetzkali Kaliumverbindungen. Sie unterschieden sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure wesentlich von einander. Die höher siedende löste sich in der Säure beim Erwärmen mit brauner Farbe und wurde durch Alkali anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Das von 160 bis 170° übergehende Product wurde in Toluol gelöst und einige Stunden mit überschüssigem Alkali gekocht, wobei sich letzteres bald mit einer durchsichtigen, goldgelben Schicht bedeckte. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Erhitzen, giefst nach dem Erkalten das Toluol ab, wäscht den festen Rückstand wiederholt mit Aethyläther nach, zersetzt ihn durch Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Aether erschöpft, der Auszug mit Kali getrocknet, verdunstet und der Rückstand fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging nunmehr von 163 bis 165° über. Es war ein farbloses, pyrrolartig riechendes Oel, welches sich an der Luft und am Lichte rasch dunkel färbte und mit Quecksilberchlorid einen weifsen, krystallinischen, in concentrirter Salpetersäure löslichen Niederschlag lieferte. Die Substanz ist ein *Aethylpyrrol* oder ein *Dimethylpyrrol*, C_6H_9N, wie sich aus der Analyse ergab, und hat sich (neben Essigsäure) nach der Gleichung $C_4H_5N + 2C_2H_4O = C_6H_9N + C_2H_4O_2$ gebildet. Der Körper ist mit dem Dimethylpyrrol von Weidel und Ciamician [1]), α-δ-Dimethylpyrrol von Knorr [2]), nicht identisch, obgleich die beiden Substanzen gleiche Siedepunkte (165°) zeigen. Dennstedt und Zimmermann bezeichnen den neuen Körper vorläufig als *C-Aethylpyrrol*. Als 20 g C-Aethylpyrrol mit 120 g Acetanhydrid und 24 g geschmolzenem essigsaurem Natrium sechs

[1]) JB. f. 1880, 1127. — [2]) JB. f. 1885, 809.

bis acht Stunden am Rückflufskühler gekocht wurden, ergab sich *N-Acetyl-C-Aethylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_3O)$, neben *C-Acetyl-C-Aethypyrrol*, $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_3O)NH$. Zur Trennung der beiden Körper destillirt man den Ueberschufs an Essigsäureanhydrid im Vacuum ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf. Dabei geht ein schweres Oel über, welches mit Aether aufgenommen wird. Den Verdunstungsrückstand des letzteren unterwirft man der fractionirten Destillation, wobei zunächst Wasser und Essigsäure übergehen, dann, nachdem die Temperatur rasch auf 200° gestiegen, die Hauptmenge zwischen 210 und 230° destillirt. Bei 245° unterbricht man die Destillation und vereinigt den Rückstand mit der auf C-Acetyl-C-Aethylpyrrol zu verarbeitenden Masse. Durch wiederholte Rectification der bei 220 bis 230° übergegangenen Fraction gelang es zwar nicht, ein Product von constantem Siedepunkte zu erhalten, jedoch lieferte die schliefslich erhaltene Substanz bei der Analyse Zahlen, welche gut zur Formel $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_3O)$ des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols stimmten. Der frisch destillirte Körper ist farblos, färbt sich am Lichte sowie an der Luft sehr rasch braun und verharzt. Kochende Alkalilauge spaltet die Acetylgruppe ab und erzeugt wieder C-Aethylpyrrol. Der nach Uebertreiben des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols verbliebene Rückstand wurde mit viel Wasser und Thierkohle gekocht, das aus dem erkalteten Filtrate sich ausscheidende ölige Product mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand nochmals mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat abermals mit Aether extrahirt und der Auszug verdunstet. Die nach längerem Stehen blätterig erstarrte Masse läfst man auf porösen Thonplatten absaugen und unterwirft sie der Destillation. Es resultirt danach das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol in schönen, farblosen, bei 47° schmelzenden und bei 249 bis 250° siedenden Krystallen. Heifse Alkalien zerlegen die Verbindung nicht. Aus einer Lösung der letzteren in sehr verdünntem Alkohol, welcher die berechnete Menge von salpetersaurem Silber zugesetzt wurde, fällten einige Tropfen Ammoniak einen weifsen, krystallinischen Niederschlag: $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_3O)NAg$ aus. Das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol liefert mit Benzaldehyd leicht ein Condensationsproduct-

Zur Darstellung des letzteren kocht man den zuerst genannten Körper etwa $^1/_4$ Stunde lang mit etwa 1 Thl. Benzaldehyd und mit verdünntem Alkali am Rückflufskühler. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten eine krystallinische, gelbe Masse aus, die nach dem Waschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in langen, gelben, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln die Verbindung $C_4H_2(C_2H_5)NH-CO-CH=CH(C_6H_5)$ — *C-Aethylcinnamylpyrrol* — liefert. Die gemischten Alkohollösungen des letzteren und der berechneten Menge salpetersauren Silbers ergaben, nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks, beim Eingiefsen des Ganzen in Wasser die *Silberverbindung* als voluminösen, gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen und darauf folgendem, wiederholtem Ausziehen mit Aether der Formel $C_4H_2(C_2H_5)NAg . CO-CH=CH(C_6H_5)$ entsprach. — Dieselben haben die bereits von Weidel und Ciamician[1]) studirte Einwirkung von Acetanhydrid auf *C-Dimethylpyrrol* nochmals untersucht, und zwar wurden die Versuche genau in der gleichen Weise wie oben beim C-Aethylpyrrol ausgeführt. Es bildete sich neben dem bekannten *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* ein *C-Acetyl-C-Dimethylpyrrol*, $C_4H(CH_3)_2(C_2H_3O)NH$, dessen Isolirung in reinem Zustande aber grofse Schwierigkeiten bereitete. Die Reaction verläuft hier analog wie oben. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum abdestillirt, sodann durch Wasserdampf ein Theil des nur sehr schwer sich verflüchtigenden N-Acetyl-C-Dimethylpyrrols übergetrieben, der Rückstand mit viel Wasser versetzt, mit Thierkohle einige Zeit gekocht und heifs filtrirt. Das Filtrat zogen Sie mit Aether aus und destillirten den Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt, wobei die Hauptmenge bei 260 bis 280° überging. Sie bestand aus dem N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol[1]). Ebenso verhielt sich das mit Wasserdampf übergetriebene Product. Der geringe, bei 280° noch nicht übergegangene Theil des Reactionsproductes wurde mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat mit Aether ausgezogen und dessen öliger Verdunstungsrückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Das

[1]) In der JB. f. 1880, 1127 besprochenen Abhandlung.

so gewonnene Product erstarrte schon innerhalb von 24 Stund zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, welche man absau Die bei 83 bis 85° schmelzende Substanz löste sich zwar in d meisten Lösungsmitteln leicht auf, liefs sich aber nicht dur Umkrystallisiren reinigen, weil sie nur schwer und schlecht k stallisirte. Durch Lösen des Körpers in sehr verdünntem Alkol und Zusatz der berechneten Menge salpetersauren Silbers, sov einiger Tropfen Ammoniak ergiebt sich ein reichlicher Nied schlag, der sehr rasch braun und schwarz wird, indem s metallisches Silber bildet. *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* reduc Silbernitrat nicht. Dasselbe löst sich nicht unbeträchtlich heifsem Wasser. — Wird *C-Aethylpyrrol* mit 5 Vol. starker Sa säure zwei Stunden auf 120 bis 140° erhitzt, so entsteht ein *I hydropicolin*, NH=[-CH=CH-CH(CH_3)-CH=CH-]. Dies Vorgang verlangt, dafs die Aethylgruppe im C-Aethylpyrrol β-Stellung einimmt. Zur Abscheidung der entstandenen Hyd base übersättigt man die abgekühlte Reactionsmasse stark r Kalilauge, destillirt mit Wasserdampf, so lange alkalisch re girende Substanzen übergehen, säuert das Destillat stark r Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand Wasser und wiederholt die vorstehend beschriebene Behandlu Die auf ein geringes Volum eingedampfte wässerige Lösung w nach dem Filtriren mit festem Aetzkali versetzt, wobei viel Amn niak entweicht, mit Aether extrahirt, der Auszug verdunstet, r Salzsäure aufgenommen und Platinchlorid hinzugefügt. Es schei sich alsdann bei längerem Stehen das *Chloroplatinat*, (C_6H_9 $HCl)_2 . PtCl_4$, in rothen Nadeln aus, welche sich sehr leicht Wasser lösen und aus dieser Auflösung durch starken Alko und viel Aether als hellgelbe, krystallinische Masse wieder a gefällt werden. Die letztere hatte nach dem Trocknen bei 1 die obige Zusammensetzung. — Betreffs der Einwirkung conc trirter Salzsäure auf das *C-Dimethylpyrrol* von Weidel Ciamician (a. a. O.) bestätigen Dennstedt und Zimm mann die Angaben der Ersteren (a. a. O.). — Dieselb untersuchten ferner die Einwirkung starker Salzsäure auf isomeren *C-Monomethylpyrrole*, $C_4H_3(CH_3)NH$ (α- und *β-Homop*

rol[1]), vom Siedepunkte 147 bis 148° und 142 bis 143°. Da bei der von Ciamician und Dennstedt[2]) angegebenen Methode zur Abscheidung der Pyrrole aus dem Thieröle die höher siedenden sich nicht mit dem Kali verbinden, so lange noch niedriger siedende vorhanden sind, so verfährt man zur Abscheidung der beiden Methylpyrrole aus der bei 140 bis 150° siedenden Fraction des in üblicher Weise gereinigten Thieröles in folgender Weise. Jene Antheile wurden wiederholt fractionirt, mit sehr kleinen Mengen Aetzkali am Rückflufskühler gekocht, die nach jedesmaligem Erkaltenlassen abgeschiedenen Kaliumverbindungen mit Aether gewaschen und jede einzeln für sich mit Wasser zersetzt. In dieser Weise ergaben die ersten Fällungen noch Pyrrol, die folgenden β- und die letzten α-Homopyrrol. Die letzteren beiden Körper lieferten bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise stark nach Pyridin riechende Oele, und zwar in wesentlich höherer Ausbeute das α-Homopyrrol. Die aus den gewonnenen Basen in obiger Weise dargestellten *Platindoppelsalze* hatten die Zusammensetzung $(C_5H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ des Salzes des *Dihydropyridins*. — Aus dem zur Gewinnung der höheren Pyrrole benutzten *Thieröle* liefs sich eine namhafte Menge einer bei etwa 155° siedenden Substanz abscheiden, welche wahrscheinlich ebenfalls ein *höheres Pyrrol* vorstellt. — Auch *Ketone* und *Acetessigäther* lassen sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Pyrrol condensiren.

M. Dennstedt und J. Zimmermann[3]) haben das *C-Acetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon*, *Pseudoacetylpyrrol*), $CH_3-CO-C_4H_3NH$[4]), in alkalischer Lösung reducirt. Zur Darstellung des Körpers versetzten Sie ein Gemenge von Pyrrol und Acetanhydrid mit Chlorzink in kleinen Portionen, kochten nach Ablauf der ersten stürmischen Reaction noch einige Zeit am Rückflufskühler und verfuhren im Uebrigen nach der von Ciamician und Dennstedt[5]) angegebenen Methode. Zur Ausführung der Reduction liefsen Sie das Pyrrylmethylketon mit 50 Thln. Wasser

---

[1]) Ciamician, JB. f. 1881, 423. — [2]) Dieser JB. S. 721; vgl. auch Ciamician und Silber, daselbst S. 736. — [3]) Ber. 1886, 2204. — [4]) JB. f. 1884, 614, 623. — [5]) JB. f. 1883, 653.

und Natriumamalgam 24 Stunden stehen, worauf es völlig verschwunden war. Es bildet sich dabei *Pyrrylmethylpinakon*, $[C_4H_4N-, CH_3-]=C(OH)-C(OH)=[-C_4H_4N,-CN_3]$, zu dessen Isolirung die klare Flüssigkeit mit Aether extrahirt, dessen öliger Verdunstungsrückstand nach dem Erstarren durch Waschen mit Aether von einem anhaftenden Oele befreit und schliefslich aus Aether in der Wärme umkrystallisirt wurde. Die resultirenden glasglänzenden Krystalle lösen sich nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn und enthalten 2 Mol. Krystallwasser. In wasserhaltigem Zustande schmelzen sie bei 98°, in wasserfreiem bei 120°. Nach Fock ist das Krystallsystem das monosymmetrische, und zwar ist $a : b : c = 0{,}5029 : 1 : 0{,}3984$; $\beta = 64^{\circ}\,44'$. Von Formen wurden beobachtet: $\infty P\!\!\!/ (010)$, $0P$ (001), ∞P (110) und $+P$ ($\bar{1}11$). Die Fundamentalwinkel waren (010) : (110) = 65° 32'; (001) : (110) = 67° 08' und (001) : ($\bar{1}11$) = 50° 28'. Sparbarkeit war nicht zu beobachten. Das neben dem Pyrrylmethylpinakon in ziemlich erheblicher Menge gewonnene Oel halten Dennstedt und Zimmermann für *Pyrrylmethylalkohol* der Formel $(C_4H_4N)CH(OH)CH_3$. Der fragliche Körper erstarrt nicht, siedet bei 290 bis 300° unter partieller Zersetzung und färbt sich an der Luft rasch braun. — Bei der Reduction des *Pyrrolenphtalids* [1]) entsteht ein Product, welches in langen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

A. Ladenburg [2]) theilte Untersuchungen einiger *Pyridinbasen* (α-, β- und *γ-Monomethylpyridin* oder α-, β- und *γ-Picolin*, αα'- und *αγ-Dimethylpyridin*, α- und *γ-Monoäthylpyridin*, *α-γ-Diäthylpyridin*, α- und *γ-Isopropylpyridin*) mit, über welche Er und Seine Schüler schon in einem anderen Journale [3]) berichtet hatten. Nachzutragen ist Folgendes. Das *β-Methylpyridin* [4]) zeigt bei 0° das spec. Gewicht 0,9771. Das *Chloroplatinat* des *γ-Methylpyridins* [5]) ist sehr schwer löslich und schmilzt bei 225°.

---

[1]) JB. f. 1884, 617, 624. — [2]) Compt. rend. **103**, 692. — [3]) Siehe JB. f. 1885, 817 (Lange), 818 (Hesekiel), 821 ff. (Ladenburg und Roth), 828, 829 (Ladenburg); Dieser JB. weiter unten S. 769 ff. (Roth u. Lange). — [4]) JB. f. 1885, 819. — [5]) Daselbst 818.

Die Mittheilung von G. La Valle[1]) über die Krystallform des *Chloroplatinats* des *Pyridins* ist auch in eine andere Zeitschrift[2]) übergegangen.

E. H. Keiser[3]) studirte die Einwirkung von *Chlor* auf *Pyridin*. Die trockene Base absorbirt trockenes Chlorgas begierig und unter Entbindung von Wärme. Die Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und scheidet Krystalle ab; schliefslich verwandelt sich das Ganze in eine bräunlichschwarze, feste Masse. Diese ist sehr zerfliefslich an der Luft, sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Aceton. Sie liefs bei 116° ein Oel (Pyridin) überdestilliren. Bei 130° ging ein weifser, krystallinisch erstarrender Körper über und später noch eine gelbe, wachsähnliche Substanz in beträchtlicher Menge. Die bei 130° übergegangenen Krystalle, von welchen das überdestillirte Pyridin auf Zusatz von viel Wasser noch etwas lieferte, wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen alsdann bei 72°. Die langen, weifsen Nadeln lösten sich leicht in Pyridin und Alkohol, aber nicht in Wasser. Sie waren luftbeständig und besafsen einen angenehmen aromatischen Geruch. Aus alkoholischer Flüssigkeit schied sich ein *Chloroplatinat* als schöne, gelbe, krystallinische Masse ab, deren Platingehalt zur Formel $(C_5H_3Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ des Platindoppelsalzes eines *Dichlorpyridins* stimmte. Die obigen weifsen, bei 72° schmelzenden Krystalle hatten den Chlorgehalt des *Chlorhydrates*, $C_5H_3Cl_2N.HCl$, eines Dichlorpyridins. Eine vollständige Analyse konnte noch nicht vorgenommen werden. Das oben erwähnte wachsartige, gelbe Destillationsproduct siedete nach dem Rectificiren bei 218 bis 219° unter theilweiser Zersetzung. Es war äufserst hygroskopisch und wurde leicht von Alkohol aufgenommen. Aus einer wässerigen Lösung desselben fällte Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, des Pyridins, es lag daher ein *Additionsproduct* von Pyridin mit Chlor vor. Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_5H_5N.Cl$. Die Substanz dissociirte sich bei der Bestimmung der

[1]) JB. f. 1885, 811. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 196 (Ausz.). — [3]) Am. Chem. J. 8, 308.

Dampfdichte (2,49) bei 250°. — Leitet man Chlor in eine Lösu von *Pyridin* (1 Vol.) in Wasser (1 Vol.) ein [1]), so wird ebenfalls d Gas lebhaft absorbirt, die Flüssigkeit erwärmt sich und wird ras dunkelroth. Unterbricht man aber jetzt die Zufuhr von Chlor, erfolgt eine continuirliche Entwickelung von Gas, welches letzt als ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure identificirt wur Als Wasser zugesetzt wurde, fielen geringe Mengen eines weifs flockigen Niederschlages aus, der nach dem Trocknen wie Chl kalk roch [1]) und sich als identisch mit dem von Anderson [1]) haltenen weifsen Pulver erwies. Aus einer alkoholischen Lös der Substanz fällte Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_5H_5N.H$ $.PtCl_4$, des Pyridins. Jenes weifse Pulver mufste somit Additionsproduct von Pyridin sein. Keiser hält es für *chlorigsaures Pyridin*, $C_5H_5N.HOCl$. Der Zersetzung di Salzes würde die oben erwähnte Entwickelung von Stickstoff u Kohlensäure zuzuschreiben sein. In der That entweicht Stickst beim Erwärmen von *Pyridin* mit *Hypochloriten* in wässerig Lösung, ebenso beim Einleiten von Chlor in eine Lösung v Pyridin in verdünnter wässeriger Kalilauge. Im letzteren Fal können sogar Explosionen erfolgen, wenn nicht sorgfältig m kaltem Wasser gekühlt wird. Als weitere Producte dieser Ze setzung ergaben sich *Chloroform* und *Dichloressigsäure*. Hier sieht Keiser eine Art von Bestätigung der Riedel'schen [2]) *Py dinformel*, N=[–CH=CH–CH–CH=CH–].

H. N. Stokes und H. v. Pechmann [3]) haben weiter [4]) üb die Einwirkung von Ammoniak auf *Acetondicarbonsäure-Aeth äther* und über die Synthese von *Pyridin*derivaten berichtet. Während Ammoniak heftig mit *Acetondicarbonsäure* reagirt, wir es auf deren Aether viel gemäfsigter ein. Alkoholisches Ammoni ist in der Kälte fast wirkungslos und erzeugt in der Hit Kohlensäure neben carbaminsaurem Ammonium und andere nicht untersuchten Producten. Bei der Einwirkung von wässerige Ammoniak entstehen je nach den Versuchsbedingungen ve

---

[1]) Vgl. Anderson, JB. f. 1857, 394. — [2]) Vgl. die JB. f. 1883, 1210 citi Abhandlung. — [3]) Ber. 1886, 2694; Am. Chem. J. 8, 375.— [4]) JB. f. 1885, 13

schiedene Körper. Kühlt man durch Eis eine Mischung von gewöhnlichem wässerigem Ammoniak und jenem Aether, so fallen farblose Nadeln, $C(OH)(NH_2)(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ (?), aus, die unterhalb +15° schmelzen und dann nicht wieder fest werden. Der gleiche Körper scheint beim Einleiten von Ammoniakgas in den reinen oder mit Aethyläther verdünnten Acetondicarbonsäureäther zu resultiren. Aether und Alkohol nehmen die *Verbindung* leicht auf. Säuren zerlegen ihn in Ammoniak und Acetondicarbonsäureäther. *β-Oxyamidoglutaminsäure-Aethyläther*, $C(OH, NH_2)[-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5]$[1], wie der Körper in der einen Quelle (Ber.), oder *β-Imidoglutaminsäure-Aethyläther*, $CNH=[-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5].H_2O$, wie derselbe in dem anderen Journale (Am. Chem. J.) genannt wird, resultirt bei längerer Einwirkung von sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther. Man schichtet 1 Vol. einer in einer Kältemischung gesättigten Ammoniaklösung vorsichtig über 1 Vol. stark gekühlten Acetondicarbonsäureäther, verschliefst sodann das Gefäfs fest, mischt und bringt eine etwaige flüssige Ausscheidung durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas in Lösung. Es resultiren dabei zunächst Krystalle der obigen leicht schmelzbaren *Verbindung*, die bald wieder verschwinden, und nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse. Die abgesaugte, mit Aether gewaschene und aus Wasser unter kurzem Kochen umkrystallisirte Substanz wurde nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser noch einige Male aus solchem umkrystallisirt. Der sich so in einer Ausbeute von 70 Proc. der theoretischen ergebende β-Oxyamidoglutaminsäureäther bildet lange, flache, farblose, bei 86° schmelzende Nadeln, die in höherer Temperatur Ammoniak und Wasser abspalten. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heifses und Alkohol leicht, heifses Chloroform mäfsig leicht, Aether schwer. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine tiefrothe Färbung. Die wässerige Lösung spaltet langsam Ammoniak ab, indem sie gelb wird. Durch Verdunsten ergiebt sich eine grünliche, in Alkohol un-

---

[1] JB. f. 1885, 1395.

Dampfdichte (2,49) bei 250°. — Leitet man Chlor in eine Lösung von *Pyridin* (1 Vol.) in Wasser (1 Vol.) ein [1]), so wird ebenfalls das Gas lebhaft absorbirt, die Flüssigkeit erwärmt sich und wird rasch dunkelroth. Unterbricht man aber jetzt die Zufuhr von Chlor, so erfolgt eine continuirliche Entwickelung von Gas, welches letztere als ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure identificirt wurde. Als Wasser zugesetzt wurde, fielen geringe Mengen eines weifsen, flockigen Niederschlages aus, der nach dem Trocknen wie Chlorkalk roch [1]) und sich als identisch mit dem von Anderson [1]) erhaltenen weifsen Pulver erwies. Aus einer alkoholischen Lösung der Substanz fällte Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, des Pyridins. Jenes weifse Pulver mufste somit ein Additionsproduct von Pyridin sein. Keiser hält es für *unterchlorigsaures Pyridin*, $C_5H_5N.HOCl$. Der Zersetzung dieses Salzes würde die oben erwähnte Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure zuzuschreiben sein. In der That entweicht Stickstoff beim Erwärmen von *Pyridin* mit *Hypochloriten* in wässeriger Lösung, ebenso beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyridin in verdünnter wässeriger Kalilauge. Im letzteren Falle können sogar Explosionen erfolgen, wenn nicht sorgfältig mit kaltem Wasser gekühlt wird. Als weitere Producte dieser Zersetzung ergaben sich *Chloroform* und *Dichloressigsäure*. Hierin sieht Keiser eine Art von Bestätigung der Riedel'schen [2]) *Pyridinformel*, N=[–CH=CH–CH–CH=CH–] (N mit dem dritten C-Atom verbunden).

H. N. Stokes und H. v. Pechmann [3]) haben weiter [4]) über die Einwirkung von Ammoniak auf *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* und über die Synthese von *Pyridin*derivaten berichtet. — Während Ammoniak heftig mit *Acetondicarbonsäure* reagirt, wirkt es auf deren Aether viel gemäfsigter ein. Alkoholisches Ammoniak ist in der Kälte fast wirkungslos und erzeugt in der Hitze Kohlensäure neben carbaminsaurem Ammonium und anderen, nicht untersuchten Producten. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak entstehen je nach den Versuchsbedingungen ver-

---

[1]) Vgl. Anderson, JB. f. 1857, 394. — [2]) Vgl. die JB. f. 1883, 1210 citirte Abhandlung. — [3]) Ber. 1886, 2694; Am. Chem. J. 8, 375.— [4]) JB. f. 1885, 1395

iedene Körper. Kühlt man durch Eis eine Mischung von gehnlichem wässerigem Ammoniak und jenem Aether, so fallen blose Nadeln, $C(OH)(NH_2)(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ (?), aus, die unterhalb 15° schmelzen und dann nicht wieder fest werden. Der gleiche rper scheint beim Einleiten von Ammoniakgas in den reinen er mit Aethyläther verdünnten Acetondicarbonsäureäther zu ultiren. Aether und Alkohol nehmen die *Verbindung* leicht f. Säuren zerlegen ihn in Ammoniak und Acetondicarbonureäther. *β-Oxyamidoglutaminsäure-Aethyläther*, $C(OH,NH_2)$ $-CH_2CONH_2,-CH_2CO_2C_2H_5]$ [1]), wie der Körper in der einen elle (Ber.), oder *β-Imidoglutaminsäure-Aethyläther*, $CNH=$ $CH_2CONH_2,-CH_2CO_2C_2H_5].H_2O$, wie derselbe in dem anderen urnale (Am. Chem. J.) genannt wird, resultirt bei längerer nwirkung von sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak auf etondicarbonsäureäther. Man schichtet 1 Vol. einer in einer ltemischung gesättigten Ammoniaklösung vorsichtig über 1 Vol. rk gekühlten Acetondicarbonsäureäther, verschliefst sodann s Gefäfs fest, mischt und bringt eine etwaige flüssige Ausheidung durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas in Lösung. resultiren dabei zunächst Krystalle der obigen leicht schmelzren *Verbindung*, die bald wieder verschwinden, und nach zweigigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Ganze einer Krystallmasse. Die abgesaugte, mit Aether gewaschene d aus Wasser unter kurzem Kochen umkrystallisirte Substanz rde nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser noch einige le aus solchem umkrystallisirt. Der sich so in einer Ausbeute 70 Proc. der theoretischen ergebende β-Oxyamidoglutaminureäther bildet lange, flache, farblose, bei 86° schmelzende deln, die in höherer Temperatur Ammoniak und Wasser abalten. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heifses und Alkohol cht, heifses Chloroform mäfsig leicht, Aether schwer. Mit Eisenlorid giebt die Verbindung eine tiefrothe Färbung. Die wässege Lösung spaltet langsam Ammoniak ab, indem sie gelb wird. urch Verdunsten ergiebt sich eine grünliche, in Alkohol un-

---

[1]) JB. f. 1885, 1395.

lösliche Substanz. Kalte Alkalien und deren Carbonate neh obigen Aether nicht auf. Kalte verdünnte Säuren lösen ihn u Abspaltung von Ammoniak leicht. Mit Platinchlorid entsteht mit sofort ein Niederschlag von Chlorplatin-Chlorammonium. Lösung jenes Aethers in verdünnter Salzsäure giebt an Ae geringe Mengen eines bei 61° schmelzenden *Körpers* ab, der mit Eisenchlorid purpurroth färbt. In saurer Lösung erz überschüssiges salpetrigsaures Natrium einen krystallinis Niederschlag (einer *Isonitrosoverbindung?*). Dieser erscheint Alkohol oder Wasser in schmalen gelben Nadeln, die unter Abs tung von Cyanwasserstoff bei 178° schmelzen, sich leicht in Al lösen und mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction geben Kochende Lösungen von Alkalicarbonat lösen den β-Oxyamidog aminsäureäther und spalten ihn theilweise nach der Gleich $C_7H_{14}N_2O_4 = C_5H_6N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$. Das dabei entstehe *Glutazin*, $C_5H_6N_2O_2$ [1]), ist ein *Pyridinderivat* und zwar entwe 1,5-(α-α₁)-*Dioxy*-3-(γ)-*Amidopyridin* oder wahrscheinlicher 1,5- *keto-3-imidopiperidin*, $NH=[-CO-CH_2-C(=NH)-CH_2-C$(Zu seiner Darstellung kocht man obigen Aether (1 Thl.) Soda (1 Thl. krystallisirter) und Wasser (3 bis 4 Thln.) so la (etwa 10 Minuten), bis eine abgekühlte Probe beim Reiben Gefäfswände keine Krystalle mehr giebt. Aus der erkalte Lösung fällt Essigsäure das Glutazin als Pulver, welches n dem Waschen mit Wasser und Alkohol noch einmal aus erste umkrystallisirt wird. Die Ausbeute betrug etwa 40 Proc. theoretischen. Das Glutazin stellt farblose, rechteckige Ta oder Bündel von zugespitzten Krystallen vor, die bei 300° u totaler Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in kalt mäfsig leicht in heifsem Wasser, fast nicht in heifsem Alk und nicht in allen übrigen indifferenten Lösungsmitteln, s Essigsäure. Der Körper zeigt saure Reaction. Concentrirte kalien spalten in der Hitze kein Ammoniak ab. Das Gluta zersetzt kohlensaure Salze in der Hitze unter Bildung von *Sal* die schon in der Kälte durch Kohlensäure zerlegt werden. A

[1]) JB. f. 1885, 1395.

Säure. Das *Ammoniumsalz*, $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2H_2 . H_2O$, erscheint aus der Lösung in überschüssigem warmem Ammoniak in sechsseitigen Platten, die mäfsig leicht in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und bei schwachem Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten. Das unlösliche *Silbersalz* ist unbeständig, das *Baryumsalz* in Wasser leicht löslich. Bromwasser erzeugt mit dem Acetylderivate Pentabromacetylacetamid. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid scheint ein höher *acetylirtes Product* zu entstehen, das beim Eindampfen als Syrup hinterbleibt und durch Alkali sofort in das Monoacetylderivat zurückverwandelt wird. — Kocht man *Glutazin* drei bis vier Minuten mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt es vollständig nach der Gleichung $C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl$ in Ammoniak und das (*symmetrische*) 1, 3, 5-$(\alpha\alpha_1\gamma)$-*Trioxypyridin*, $C_5H_5O_3N$. Zur Isolirung des letzteren verdampft man in flachen Gefäfsen rasch zur Trockne, pulverisirt den Rückstand und überschichtet ihn mit kaltem, absolutem Alkohol. Dieser zieht das salzsaure Trioxypyridin aus und hinterläfst beim raschen Verdampfen einen dicken Syrup, den man mit wenig Wasser vermischt und unter Abkühlen mit einer Lösung von Aetznatron (0,3 g für 1 g angewandtes Glutazin) in 2 Thln. Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle des Trioxypyridins werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Bei 220 bis 230° schwillt der Körper unter Wasserabspaltung auf und wird orangefarbig. Derselbe ist in trockenem Zustande beständig, in feuchtem und namentlich in heifser Lösung aber sehr veränderlich. Wasser löst ihn in der Kälte mäfsig leicht, in der Hitze leicht auf. Alle anderen neutralen Lösungsmittel nehmen ihn nicht auf. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt unverändertes Trioxypyridin neben dessen *Anhydrid* (siehe unten) und unbekannten Producten. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor, die beim Stehen oder Erwärmen in Gelb übergeht. Chlorbaryum und Ammoniak erzeugen keine Fällung. Mit Bromwasser [illegible] *Pentabromacetylacetamid* (S. 752). Das Trioxypyridin hat [illegible] saure Reaction und zersetzt kohlensaure Salze schon in der [illegible] Seine *Salze* werden durch Kohlensäure nicht zerlegt. Es

Verbindung stellte *Pentabromacetylacetamid*, $CBr_3CO-CBr_2CONH_2$[1], vor. Sie bildete schöne farblose Nadeln oder Prismen, die bei höchstens 148° schmolzen und in höherer Temperatur Brom neben Bromwasserstoff abspalteten. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, der ihn in der Hitze langsam zersetzt. Auch Aether und Eisessig nehmen ihn leicht, Benzol mäfsig leicht in der Kälte, leicht in der Hitze, heifses Chloroform mäfsig leicht und Ligroïn nicht auf. Alkalien zersetzen die Substanz sofort. Kalte verdünnte Säuren lassen sie ungelöst. Beim Erhitzen (8 bis 10 Minuten) des Körpers mit Wasser in einem kohlensäurefreien Luftstrome am Rückflufskühler entstanden Kohlensäure, Bromoform und *Dibromacetamid*, $CH(Br_2)CONH_2$. Als das Pentabromacetylacetamid mit alkoholischem Ammoniak eine Minute lang gekocht wurde, schied sich beim Erkalten *Dibrommalonamid*, $C(Br_2)(CONH_2)_2$[2], aus, welches aber nicht bei 206°, sondern bei 200,5° schmolz. Der Körper hat einen höchst unangenehmen, süfslichen, zum Husten reizenden Geruch. Neben Dibrommalonamid waren Bromoform und geringe Mengen eines bei 100 bis 103° schmelzenden Körpers entstanden. — Beim Erhitzen des Glutazins mit Acetylchlorid in geschlossenem Rohre auf 100 bis 120° resultirt eine farblose, krystallinische Ausscheidung, die gröfstentheils aus dem sehr leicht zersetzlichen *Chlorhydrat*, $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2 . HCl$, des Monoacetylglutazins besteht. Das Salz wird leicht von Alkohol aufgenommen und durch Wasser zersetzt. Das aus demselben durch essigsaures Natrium abgeschiedene freie *Monoacetylglutazin* (*Monoacetyldioxyamidopyridin*), $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$, ähnelt sehr dem Glutazin, löst sich aber etwas schwerer als dieses in Wasser und etwas leichter in Alkohol auf. Aus Wasser erscheint es in kleinen, glänzenden, farblosen, bei 230° dunkel werdenden und bei 285 bis 290° schmelzenden Tafeln. Eisenchlorid erzeugt in der Kälte keine, in der Hitze eine violette Färbung. Säuren nehmen den Körper schwer, Alkalien leicht auf. Mit Hydroxylamin erfolgt keine Reaction. Der Körper ist eine einbasische

---

[1]) JB. f. 1885, 1395. — [2]) JB. f. 1884, 1112.

säure. Das *Ammoniumsalz*, $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2H_2 . H_2O$, erscheint aus der Lösung in überschüssigem warmem Ammoniak n sechsseitigen Platten, die mäſsig leicht in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und bei schwachem Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten. Das unlösliche *Silbersalz* ist unbeständig, das *Baryumsalz* in Wasser leicht löslich. Bromwasser erzeugt mit dem Acetylderivate Pentabromacetylacetamid. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid scheint ein höher *acetylirtes Product* zu entstehen, das beim Eindampfen als Syrup hinterbleibt und durch Alkali sofort in das Monoacetylderivat zurückverwandelt wird. — Kocht man *Glutazin* drei bis vier Minuten mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt es vollständig nach der Gleichung $C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl$ in Ammoniak und das (*symmetrische*) 1, 3, 5-($\alpha\alpha_1\gamma$)-*Trioxypyridin*, $C_5H_5O_3N$. Zur Isolirung des letzteren verdampft man in flachen Gefäſsen rasch zur Trockne, pulverisirt den Rückstand und überschichtet ihn mit kaltem, absolutem Alkohol. Dieser zieht das salzsaure Trioxypyridin aus und hinterläſst beim raschen Verdampfen einen dicken Syrup, den man mit wenig Wasser vermischt und unter Abkühlen mit einer Lösung von Aetznatron (0,3 g für 1 g angewandtes Glutazin) in 2 Thln. Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle des Trioxypyridins werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Bei 220 bis 230° schwillt der Körper unter Wasserabspaltung auf und wird orangefarbig. Derselbe ist in trockenem Zustande beständig, in feuchtem und namentlich in heiſser Lösung aber sehr veränderlich. Wasser löst ihn in der Kälte mäſsig leicht, in der Hitze leicht auf. Alle anderen neutralen Lösungsmittel nehmen ihn nicht auf. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt unverändertes Trioxypyridin neben dessen *Anhydrid* (siehe unten) und unbekannten Producten. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor, die beim Stehen oder Erwärmen in Gelb übergeht. Chlorbaryum und Ammoniak erzeugen keine Fällung. Mit Bromwasser entsteht *Pentabromacetylacetamid* (S. 752). Das Trioxypyridin hat stark saure Reaction und zersetzt kohlensaure Salze schon in der Kälte. Seine *Salze* werden durch Kohlensäure nicht zerlegt. Es

und der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser ausgekocht. Das dabei ungelöst bleibende *Trioxypyridinanhydrid*, $C_{10}H_8O_5N_2$, ist sehr beständig und schmilzt erst in hoher Temperatur unter Zersetzung. Es löst sich schwer in kochendem Wasser. Die anderen neutralen Lösungsmittel nehmen es nicht auf, ebensowenig Eisessig. Dagegen wird der Körper von überschüssigem Alkali oder Barytwasser leicht gelöst. Ebenso zersetzt er lösliche Carbonate schon in der Kälte. Concentrirte Salzsäure nimmt ihn langsam auf, unter Bildung des *Chlorhydrats*, welches sich in Alkohol löst und in Nadeln krystallisirt. Wasser zerlegt das Salz. Auch das *Sulfat* bildet durch Wasser zersetzbare Nadeln. In ganz reinem Zustande erscheint es aus heifsem Wasser in schmalen Prismen. Die Gegenwart fremder Stoffe veranlafst oft das Gelatiniren der Lösungen. Das *saure Natriumsalz* bildet gelbe Prismen, die sich viel leichter als das saure Baryumsalz lösen. Das *saure Ammoniumsalz* ist gleichfalls gelb und in kaltem Wasser schwer löslich. Das *saure Silbersalz* ist unlöslich. Essigsäure zersetzt diese Salze nicht. Die *neutralen Salze* mit Alkalien und alkalischen Erden haben die Formeln $C_{10}H_6O_5N_2M'_2$ resp. $C_{10}H_6O_5N_2M''_1$. Sie lösen sich leicht in Wasser und oxydiren sich allmählich an der Luft. Kohlensäure zersetzt sie nicht, Essigsäure führt sie in die sauren Salze über. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_{10}H_6O_5N_2Ba$, ist nur in Lösung erhalten worden. Das *neutrale Silbersalz* ist unlöslich. Andere Metallsalze liefsen sich nicht gewinnen. Mit *Hydroxylamin* reagirt jenes Anhydrid unter keinen Verhältnissen. Beim Schmelzen mit essigsaurem Ammonium wird das saure Ammoniumsalz erzeugt. *Phenylhydrazin* ergab in der Hitze eine rothe *Substanz*, die sich in Alkali löste. Bromwasser fällt fleischfarbige Nadeln aus, welche siedendes Wasser nicht zersetzt. Kochende Säuren oder Alkalien verwandeln das Trioxypyridinanhydrid nicht in *Trioxypyridin*. Wohl aber entsteht letzteres leicht beim Eindampfen der sauren, wässerigen Lösung des ersteren. Falls das Glutazin wirklich, wie oben ausgeführt wurde, 1, 5-Diketo-3-imido-piperidin sein sollte, könnte es auch als *β-Imidoglutarsäureimid* aufgefafst werden. Jedenfalls nimmt im Glutazin der Stickstoff

des Pyridinringes die p-Position zur stickstoffhaltigen Seitenkette und die o-Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen ein. Das symmetrische *Trioxypyridin* könnte als das *Phloroglucin* der *Pyridinreihe* bezeichnet werden, da es sich diesem sehr analog verhält und eine entsprechende Constitution hat. Wie das Phloroglucin[1]) kann auch das symmetrische Trioxypyridin in zwei *isomeren*, leicht in einander überführbaren Formen, einer secundären NH=[-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-] und einer tertiären N≡[=C(OH)-CH=C(OH)-CH=C(OH)-], fungiren. In ersterer giebt es mit Hydroxylamin ein Oxim; in letzterer hat es gleich den Phenolen die Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, welches mit Hydroxylamin und essigsaurem Ammonium nicht mehr reagirt. Im *Trioxypyridinanhydrid*, $(C_5H_4NO_2)_2O$, vermitteln ohne Zweifel zwei in p-Stellung zum Stickstoff befindliche Hydroxyle die Anhydridbildung. Dadurch geht ihre Labilität verloren, welche sie im Trioxypyridin gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammonium zeigen. — Phosphorpentachlorid erzeugt mit *Glutazin* mindestens vier wohl charakterisirte Producte[2]), die als *Dichlordioxyamidopyridin*, $C_5N_2H_4Cl_2O_2$, *Trichloroxyamidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3O$, *Trichloramidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3$, und *Tetrachloramidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_4$, bezeichnet werden. Das zweite und vierte Derivat bildeten sich in überwiegender und fast gleicher, das erste und dritte in sehr geringer Menge. *Monochloroxyamidopyridin* und *Dichloramidopyridin* bildeten sich auch bei Anwendung von Trichlorphosphor nicht. Bei der Gewinnung jener vier Producte verfährt man in folgender Weise. Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einem dünnen Brei angerührt, nach und nach 6 bis 7 Thle. Phosphorpentachlorid hinzugefügt und zwei bis drei Stunden erhitzt. Sodann verjagt man das Phosphoroxy- und -pentachlorid, zersetzt den nahezu festen Rückstand mit Wasser unter Kühlung und filtrirt. Ungelöst waren das Trichloroxyamido- und das Tetrachloramidopyridin, welche sich durch Kochen mit verdünntem Alkali trennen liefsen. erstere Körper ging in Lösung und fiel auf Säurezusatz

---

[1]) Baeyer, Dieser JB.: Phenole — [2]) JB. f. 1885, 1395.

aus. Das wässerige Filtrat von jenen beiden Producten lief beim Zusatz von Alkali Trichloramidopyridin niederfallen. Da alkalische Filtrat liefert beim Ansäuern mit Essigsäure das Di chlordioxyamidopyridin, oft neben Trichloroxyamidopyridin. Ii letzterem Falle kann man das Dichlordioxyamidopyridin durcl verdünnte Salzsäure ausziehen. — Der erste jener gechlorten Kör per, das 2, 4-*Dichlor*-1, 5-*dioxy-3-amidopyridin* (*Dichlorglutazin*) $C_5N_2H_4Cl_2O_2$, erscheint aus Wasser in farblosen Nadeln, die be 241,5° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in heifsen Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure Es entfärbt langsam Bromwasser unter Bildung eines farbloser krystallisirten Niederschlages, der sich in siedendem Wasse löst. — 1, 2, 5-*Trichlor-3-amidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3$, löst sicl schwer in heifsem Wasser und erscheint daraus in langen, ver filzten, feinen, farblosen Nadeln, die bei 157,5° schmelzen un unzersetzt sublimiren. Alkohol nimmt den Körper sehr leicht verdünnte Salzsäure leicht, Alkali nicht auf. In einer verdünnter Lösung erzeugt Bromwasser einen Niederschlag, der nach den Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, leicht sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt 233° bildet. Diese Verbindung ist in Wasser Säuren und Alkalien unlöslich. Sie ist wahrscheinlich *Monobrom trichloramidopyridin*. — 1, 2, 4-*Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin* $C_5N_2H_3Cl_3O$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 282 schmelzenden und unzersetzt sublimirbaren Nadeln, welche in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem mäfsig leicht, schwer in Aether, heifsem Benzol und nicht in Ligroïn löslich sind. Concentrirte Salz- oder Schwefelsäure nehmen den Körper leicht auf. Wasser fällt ihn gröfstentheils wieder aus. Eisenchlorid erzeugt nur in der Siede hitze eine Rothfärbung. Concentrirte Alkalien oder Säuren greifen ihn in der Siedehitze nicht an. Beim Schmelzen mit Alkali ode beim Erhitzen mit rauchender Chlor- oder Jodwasserstoffsäur auf hohe Temperatur erfolgte eine Reaction, wobei im letztere Falle nur Kohlensäure und Ammoniak sich nachweisen liefse *Hydroxylamin* oder Bromwasser wirkten nicht ein. Beim Erhitze mit *Phenylhydrazin* entweicht Ammoniak. Phosphorpentachlori

führt die Verbindung bei 150° langsam in Tetrachloramidopyridin über. Das Trichloroxyamidopyridin ist eine einbasische Säure und zersetzt lösliche Carbonate in schwacher Wärme. Essigsäure zersetzt die *Salze*. Das in wasserhaltigen Nadeln krystallisirende *Natriumsalz*, $C_5N_2H_2Cl_3ONa$, löst sich mäfsig leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Es resultirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln beim Mischen der alkoholischen Lösung des gechlorten Körpers und von Natriumäthylat. Das mit Baryumchlorid aus einer Lösung des Natriumsalzes beim Stehen oder Erwärmen in Prismen ausfallende *Baryumsalz* ist schwer in heifsem Wasser löslich. Das *Ammoniumsalz* dissociirt völlig beim Verdunsten. — 1, 2, 4, 5-*Tetrachlor-3-amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_4$, stellt farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle vor, die bei 212° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Der Körper ist nicht in Wasser und Alkalien, schwer in kaltem, mäfsig in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Benzol löslich. Heifse concentrirte oder verdünnte Salzsäure nimmt ihn kaum auf, wohl aber starke Schwefelsäure. Jodwasserstoff erzeugt daraus ein Gemenge von Reductionsproducten. Erhitzt man mit der rauchenden Säure sechs Stunden auf 200°, so resultiren schwarze, unterhalb 80° schmelzende Krystalle eines *Jodadditionsproductes*, welches durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkali farblose Nadeln eines bei 157,5° schmelzenden *Dichloramidopyridins*, $C_5H_4Cl_2N_2$, giebt. Letzteres löst sich mäfsig leicht in heifsem Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig. Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_4Cl_2N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln und ist schwer löslich. Im Filtrate vom Dichloramidopyridin waren noch andere Producte enthalten. Läfst man Jodwasserstoff in Gegenwart von rothem Phosphor sechs Stunden bei 300 bis 350° auf Tetrachloramidopyridin einwirken, so ergiebt sich durch Destillation mit Alkali und Dampf Pyridin und Monochlorpyridin. — Bei zweistündigem Kochen von 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-3-amidopyridin mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol entsteht 1, 2, 4-*Trichlor-5-äthoxy-3-amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$, zu dessen Isolirung man in Wasser giefst, mit Dampf destillirt und die im Destillate enthaltenen Krystalle aus stark verdünntem

Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden farblosen Nadeln schmelzen bei 83°, sind unzersetzt sublimirbar, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und mäfsig in Ligroïn löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 unter Druck auf etwas über 100° erfolgt glatte Spaltung in Chloräthyl und das obige *Trichloroxyamidopyridin* (Schmelzpunkt 282°). Andererseits liefert das wasserfreie Natriumsalz des letzteren beim Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol auf 120° eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz und jene bei 83° schmelzende Aethoxyverbindung. — Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des *Tetrachloramidopyridins* mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol auf 190° entstehen zwei neue Körper, das neutrale Dichlordiäthoxyamidopyridin und das, sauren Charakter zeigende Dichloroxyäthoxyamidopyridin. Zur Trennung der beiden Substanzen von einander giefst man den Röhreninhalt in Wasser und zieht die erstere Verbindung durch Aether aus. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung fällt beim Ansäuern die zweite Substanz aus, welche man am besten ebenfalls mit Aether aufnimmt. Der erstere Körper, das *Dichlor*-1(?)-*diäthoxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2$, bildet nach dem Destilliren mit Dampf und Umkrystallisiren aus sehr schwachem Alkohol lange, farblose, bei 98° schmelzende, leicht sublimirende, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Eisenchlorid erzeugt beim Kochen eine Rothfärbung. Das *Dichlor*-1-*oxyäthoxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_2(OH, OC_2H_5)$, erscheint aus stark verdünntem Alkohol in spröden, bei 161,5° schmelzenden, sublimirbaren, nicht mit Dampf flüchtigen, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol und Aether, nicht in verdünnten Säuren löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* stellt glänzende, rhombische Tafeln vor, die schwerer in kaltem als in heifsem Wasser löslich sind. Dasselbe gechlorte Product entsteht auch durch mehrstündiges Erhitzen des Trichloroxyamidopyridins und des Dichlor-1(?)-diäthoxy-3-amidopyridins mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190°. Letztere Verbindung wird durch Salzsäure vom spec. Gewicht 1,14 bei 140° vollständig zer

stört. Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin giebt mit Phosphorpentachlorid nicht das *Trichloräthoxyamidopyridin*, sondern eine bei 175° schmelzende *Verbindung*.

A. Hantzsch[1]) berichtete über *Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins*, zunächst von *Nicotinsäure-Methyläther*. Zur Darstellung der Ammoniumverbindung des letzteren wurde bei 150° getrocknetes nicotinsaures Kalium bei der nämlichen Temperatur einige Stunden mit überschüssigem Jodmethyl behandelt. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct enthielt wahrscheinlich das *Jodmethylat*, $C_5H_4(CO_2CH_3)N.CH_3J$, des Nicotinsäuremethyläthers; denn aus der mit Chlorsilber behandelten Lösung liefs sich durch Verdampfen, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $[C_5H_4(CO_2CH_3)NCH_3Cl]_2.PtCl_4$, des *Chlormethylates* des Aethers gewinnen, welches manchmal mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Das Hydrat der Ammoniumbase konnte nicht abgeschieden werden. Bei sehr starker Concentration scheidet Kalilauge ein gelbes Oel ab, welches sich nicht extrahiren läfst. Dieses entsteht auch, wenn das Chlormethylat mit Silberoxyd zerlegt wird; es scheidet sich beim Eindampfen und nachherigem Stehen im Exsiccator in langen glänzenden Nadeln ab. Diese bilden das *Ammoniumhydrat*, $C_5H_4(COOH)N(CH_3)OH$, der *Nicotinsäure*, welches schon etwas über 100° 1 Mol. Wasser verliert und somit vielleicht richtiger die Formel $CH\equiv[-CH=CH-C(CO_2)=CH-N(CH_3)=]$ (wobei CO_2 und N durch einen Strich verbunden sind) und den Namen *Methylbetaïn* der *Nicotinsäure* erhalten sollte. Der Körper reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in den sonstigen üblichen Solventien. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei etwa 130°, während die entwässerte gegen 200° dunkel wird und bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Mit Säuren bildet der Körper wohl charakterisirte *Salze* von saurer Reaction. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, krystallisirt bisweilen auch wasserfrei. Concentrirte Salz- und Schwefelsäure verändern das Betaïn bei 260° nicht. Bei der Destillation des

[1]) Ber. 1886, 31.

letzteren im Salzsäurestrome resultiren nur Kohle, etwas Py und Nicotinsäure. Wird das Betaïn mit Kalilauge oder B wasser eingedampft, so entstehen Methylamin und eine leicht in Wasser, kaum in Aether lösliche *Säure*, deren leicht löslich und amorph sind, Silberlösung sofort reduciren. Der *Collidinmonocarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{13}O_2N$, liefert Jodmethylat, aus welchem Silberoxyd das *Betaïn*, $C(CH_3)\equiv[-=C(CH_3)-C(CO_2)=C(CH_3)-N(CH_3)=]$, der *Collidin-β-monocar säure* erzeugt. Dieses krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, schm bei raschem Erhitzen bei 100° im Krystallwasser und zersetzt oberhalb 200° vollständig. Das *Platindoppelsalz* krystall schwierig, das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{13}O_2N . HCl$, krystallisirt 1 Mol. Wasser. Kochende Alkalilaugen lassen dieses Betaïn v intact. — Aus der wässerigen Lösung des Reactionsprodu von pyridin-β-monosulfosaurem Kalium und Jodmethyl bei krystallisirt langsam, rascher auf Alkoholzusatz, das *Be* $CH\equiv[-CH=CH-C(SO_3)=CH-N(CH_3)=]$, der *Pyridin-β-m sulfosäure* in wasserfreiem Zustande aus. Dasselbe verbi sich nicht mit Säuren, wird durch solche nicht, wohl aber d Alkalien in Methylamin und eine stickstofffreie Säure zer Dieselbe schwärzt sich bei 130° und zersetzt sich bei etwa vollkommen. — Erhitzt man picolinsaures Kalium mit Jodme auf 100° und verfährt sonst in gewohnter Weise, so resu *Picolinsäurebetaïn*, $CH\equiv[-CH=CH-CH=C(CO_2)-N(CH_3)$ welches leicht zerfliefslich ist. Es wurde nur dessen *Chloroplati* $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (nach dem Entwässern), analysirt. — W *α-Lepidin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4=[-CH=C(CO_2C$ $-C(CH_3)=N-]$, mit Jodmethyl auf 150° erhitzt, das entstehe schwer in Alkohol und kaltem, leicht in heifsem Wasser lösl *Jodmethylat*, $C_{13}H_{13}NO_2.CH_3J$, umkrystallisirt, so ergeben sich g rothe, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das diesem Körper mit Hülfe von Chlorsilber dargestellte, leicht lösl *Chlormethylat* liefert in goldgelben, bei 216 bis 218° unter setzung schmelzenden Blättchen das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}$

$.CH_3Cl)_2 . PtCl_4$. Aus der Lösung des Chlormethylates fällen Alkalien gelbe Flocken, welche sich bei sofortigem Zusatze partiell in Aether lösen, und zwar unter Hinterlassung eines amorphen, weifslichgelben Pulvers. Letzteres scheidet sich auch aus dem intensiv gelben, stark fluorescirenden Aetherauszuge langsam ab. Der Körper ist nicht in Wasser, Aether, Ligroïn, spurenweise in Alkohol, frisch gefällt dagegen in Benzol und Chloroform löslich. Krystallisirt konnte er nicht erhalten werden. Die Verbindung färbt sich gegen 180° dunkel und ist bei etwa 240° total zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{32}N_2O_5$ eines aus 2 Mol. Ammoniumhydrat des α-Lepidin-β-carbonsäure-Aethyläthers durch Austritt eines Moleküls Wasser entstandenen *Ammoniumoxyds*, $(C_{14}H_{16}O_2N^V)_2O$. Die oben erwähnte gelbe, fluorescirende Aetherlösung würde dann das entsprechende *Ammoniumhydrat*, $C_{14}H_{16}O_2N(OH)$, enthalten haben. Die Verbindung $C_{28}H_{32}N_2O_5$ löst sich leicht in warmen verdünnten Säuren und ergiebt dabei Salze des Ammoniumhydrats. Das letztere widersteht ebenso wie auch das ihm zu Grunde liegende Chlor- und Jodmethylat der Verseifung. Auch die Spaltung der Ammoniumbase durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure in Methylpseudocarbostyril und Essigsäure gelang nicht.

S. Altar [1]) hat die Oxydation synthetischer *symmetrischer Pyridinbasen* von der allgemeinen Formel $N \equiv [-C(CH_3)_{[\alpha]}=CH-C(R)_{[\gamma]}=CH-C(CH_3)_{[\alpha_1]}=]$ stufenweise verfolgt, um etwa dabei sich ausweisende Regelmäfsigkeiten aufzufinden. Bei vollständiger Oxydation der Seitenketten jener Körper entsteht die *α-γ-α₁-Pyridintricarbonsäure* von Voigt [2]). — Das *symmetrische Collidin* [3]), $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$, wurde behufs der partiellen Oxydation in viel Wasser gelöst, mit der für die Oxydation einer Methylgruppe zu COOH berechneten Menge übermangansauren Kaliums versetzt und zunächst mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, darauf bis zur Entfärbung auf dem

---

[1]) Ann. Chem. **237**, 182. — [2]) JB. f. 1885, 1441 *(β-Pyridintricarbonsäure, symmetrische Pyridintricarbonsäure)*. — [3]) Hantzsch, JB. f. 1882, 93 *(β-Collidin)*.

Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Das Filtrat ergab durch Destillation mit Wasserdampf noch unzersetztes Collidin. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit lieferte durch Verdampfen zur Trockne, Verjagen der Salzsäure, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und etwas Aether, Abdestilliren der Lösungsmittel, Abfiltriren der sich ausscheidenden Dicarbonsäure und Versetzen des Filtrates mit überschüssiger concentrirter alkoholischer Platinchloridlösung sofort einen gelblichweifsen Niederschlag, der vorwiegend Dicarbonsäure enthält, während das Filtrat nach einiger Zeit reichliche Mengen schöner, rother, compacter Prismen vom Schmelzpunkt 221° abscheidet. Letztere können durch Abschlämmen mit absolutem Alkohol von Verunreinigungen befreit werden. Dieses *Chloroplatinat* wurde in warmer wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das im Filtrate verbliebene *Chlorhydrat* mit Silberoxyd zerlegt, das Silber aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung stark eingeengt. Dabei resultirten sehr langsam und in geringer Menge kleine farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153° schmolzen und aus einer *Lutidinmonocarbonsäure*, $[C_5H_2N(CH_3)_2CO_2H]_2 . H_2O$, bestanden. Diese löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, zeigt schwach saure Reaction und stark bitteren Geschmack. Das Krystallwasser geht an der Luft nicht fort. Das oben erwähnte *Chloroplatinat*, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 4\,C_2H_5OH$, verliert an der Luft theilweise seinen Krystallalkohol, indem es dabei orangefarbig wird. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_9NO_2 . HCl . H_2O$, bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Pulver. Sämmtliche *Metallsalze* sind sehr leicht löslich. Eisenvitriol erzeugt eine rothgelbe Färbung. Durch Zersetzen des Chloroplatinats dieser Säure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrates mit Aetzkalk und Destilliren resultirte *α-γ-Lutidin* [1]) (Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes und Pikrates 129° resp. 177 bis 179°). Hiernach ist die vorliegende *Dimethylpyridinmonocarbonsäure* (*Lutidinmonocarbonsäure*) als *α-γ-Dimethylpicolinsäure*

---

[1]) JB. f. 1885, 823, 826.

$-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=]$, aufzufassen. Beim metrischen Collidin wird also zuerst das in der α-Stellung ıdliche Methyl in Carboxyl verwandelt. — Leitet man in eine rische Lösung von *Dihydroïsopropyllutidindicarbonsäureäther* [1]) ıltend trockenes Salzsäuregas ein, so geht bei Zusatz von Wasser lieses *Lutidindicarbonsäureäther*, $C_5HN(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$ [1]), . — Das symmetrische *Parvolin*, $N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)$ $I-C(CH_3)=]$ [2]) (Siedepunkt 182°), ergab bei der Oxydation ler für das Collidin beschriebenen Weise, aber unter Andung von entsprechend mehr übermangansaurem Kalium Iol.), und bei analoger weiterer Verarbeitung das *Chloroinat*, $[C_5H_2N(C_2H_5)(CH_3)(COOH).HCl]_2.PtCl_4$, einer *Methyllpyridinmonocarbonsäure* in schönen rothen Krystallen. Letzwurden mit absolutem Alkohol gewaschen und abgeschlämmt, ach sie bei 194 bis 195° unter Zersetzung schmolzen. Der re selbst legt Altar die Constitution $N\equiv[-C(CH_3)=CH$ $C_2H_5)=CH-C(CO_2H)=]$ bei. — Wenn *β-Collidin* mit der zur lung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge Kaliumperıganat erwärmt und das Filtrat nach ziemlich starkem Einıpfen vorsichtig mit Salzsäure versetzt wird, so fällt im sentlichen eine *Picolindicarbonsäure*, $C_5H_2N(CH_3)(CO_2H)_2$, aus. Reinigung wird die Säure in möglichst wenig Ammoniak ist und in das zum Kochen erhitzte Filtrat Salzsäure einossen, bis ein dauernder Niederschlag resultirt. Man wieder- dieses Verfahren, bis der Niederschlag bei 274° schmilzt. Die erhaltene Säure bildet ein glänzendweifses, krystallinisches ver, welches bei 274° unter Zersetzung schmilzt, sich kaum kaltem, schwer in heifsem Wasser, leichter in Ammoniak und ren löst. Quecksilberoxyd- und -oxydulsalze, Blei- und Zinne geben weifse Niederschläge. Das *Bleisalz* wird allmählich tallinisch. Das *Zinnsalz* löst sich im Ueberschusse der Zinnlösung auf. Das *Silbersalz* färbt sich am Lichte roth. Eisenlulsalze rufen eine gelbrothe Färbung, Eisenoxydsalze eine ınrothe, gallertartige Fällung hervor. Das *Baryumsalz*,

---

[1]) Engelmann, JB. f. 1885, 1359. — [2]) Daselbst S. 1358.

$C_8H_5BaNO_4 . 2H_2O$, wurde durch Abdampfen seiner Lösung als amorphe weiſse Masse erhalten, die sehr hygroskopisch war. Das *Calciumsalz* besitzt je nach den Bedingungen seiner Darstellung einen wechselnden Wassergehalt und gleichzeitig einen verschiedenen Habitus. Beim Abdampfen der Lösungen resultirt das *amorphe Salz*, $C_8H_5CaNO_4 . 6H_2O$. Das *krystallisirte Salz* ergiebt sich in zwei Modificationen. Das *Kupfersalz*, $(C_8H_5CuNO_4)_2 . 7H_2O$, scheidet sich aus der noch schwach sauren Lösung der Säure in Ammoniak auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in sehr geringem Ueberschusse in bläulichgrünen, kaum in Wasser löslichen, warzenförmigen Krystallen aus. Es ist sehr hygroskopisch. — Wird das symmetrische *Parvolin* in genau derselben Weise, wie soeben für das β-Collidin angegeben wurde, mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge übermangansaurem Kalium oxydirt, so resultirt wiederum die soeben beschriebene *Picolindicarbonsäure*. Das *krystallisirte Calciumsalz* der letzteren bildet entweder feine Nadeln oder derbe Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser. In Folge ihrer Bildungsweise aus Collidin, $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$, und aus Parvolin, $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CH_3)=]$, muſs die Säure die Formel $N \equiv [-C(CO_2H)=CH-C(CO_2H)=CH-C(CH_3)=]$ einer *α-Methyllutidinsäure* haben. — Das beschriebene Verhalten des Collidins und des Parvolins bei der Oxydation zeigt, daſs in beiden zuerst das in α-Stellung befindliche Methyl in Carboxyl verwandelt wird und dann erst das in der γ-Position befindliche Radical. Hieraus folgt, daſs bei der Oxydation von *$\alpha\gamma\alpha_1$-Trialkylpyridinen*, unabhängig von der Natur der Alkoholradicale, die erste Carboxylgruppe an der α-, die zweite an der γ-Stellung gebildet wird, so daſs das in der α_1-Stellung befindliche Radical am längsten verschont bleibt. — Die nach Böttinger's [1]) Angaben aus *Brenztraubensäure* und alkoholischem Ammoniak neuerdings von Altar dargestellte sogenannte *Uvitoninsäure* zeigte in vielfacher Hinsicht Eigenschaften, die von Böttinger's Angaben abwichen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der vorstehend

[1]) JB. f. 1877, 702; f. 1880, 820; f. 1881, 752.

beschriebenen *α-Methyllutidinsäure*. Macht man eine Lösung der letzteren schwach ammoniakalisch und setzt essigsaures Kupfer in geringem Ueberschusse hinzu, so fällt ein amorphes basisches *Kupfersalz*, $(C_8H_5NO_4CuOH)_2Cu . 9H_2O$, aus. Das aus der Lutidinsäure (*α-Methyllutidinsäure*) auf übliche Weise gewonnene *Picolin* erwies sich, wie zu erwarten stand, als die *α*-Base [1]). Die von Böttinger aus der Uvitoninsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnene *Picolinmonocarbonsäure* [2]) hat hiernach die Zusammensetzung einer *α-Methylisonicotinsäure*, $N \equiv [-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=CH-CH=]$.

M. Dennstedt und J. Zimmermann [3]) untersuchten die Einwirkung von Acetylchlorid auf *Pyridin*. Als Sie letzteres mit etwa 1 Vol. Acetanhydrid und essigsaurem Natrium in geschlossenem Rohre fünf Stunden hindurch auf 220 bis 230° erhitzten, resultirten unter starker Verharzung geringe Mengen einer in langen Nadeln krystallisirenden *Substanz*, welche einstweilen nicht identificirt wurde. — Pyridin und *Acetylchlorid* liefern unter heftiger Reaction und partieller Verharzung eine dunkle krystallinische Masse. Wendet man viel Aether als Verdünnungsmittel an, so ergeben sich weiſse Nadeln, die sich im Exsiccator unzersetzt aufbewahren lassen, an der Luft aber bald Feuchtigkeit aufnehmen und in Pyridin und Essigsäure zerfallen. Das scheinbar nur eine Additionsverbindung vorstellende Product siedet unzersetzt bei 214 bis 219° und verträgt starkes Erhitzen in geschlossenen Gefäſsen. Versetzt man dagegen Pyridin (je 10 g), ohne auf die eintretende starke Selbsterhitzung Rücksicht zu nehmen, mit kleinen Portionen Chloracetyl (etwa 1 Vol.), bis keine Reaction mehr erfolgt, so resultirt eine zähe, fast schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man nimmt mit Wasser auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und erschöpft mit Aether. Der krystallinisch erstarrte Verdunstungsrückstand des letzteren wurde mit wenig Wasser der Destillation im Dampfstrome unterworfen, die über-

---

[1]) Lange, JB. f. 1885, 817. — [2]) JB. f. 1880, 821; f. 1881, 752; f. 1884, — [3]) Ber. 1886, 75.

gegangene Krystallmasse aus heifsem Wasser umkrystallisirt oder sublimirt. Die Verbindung erwies sich als *Dehydracetsäure* (Schmelzpunkt 108 bis 109°, Siedepunkt etwa 269° [1]). Nach Dennstedt und Zimmermann betheiligt sich das Pyridin bei der Bildung der Säure nur insofern, als es salzsäureentziehend wirkt und entsteht die Säure allein aus dem Acetylchlorid nach der Gleichung $4 C_2H_3OCl = C_8H_8O_4 + 4 HCl$. Indessen gelang es Ihnen nicht, aus dem Acetylchlorid mittelst Leiten in Dampfform durch verschieden stark erhitzte Glas- oder Eisenröhren, sowie durch Erhitzen in geschlossenem Rohre für sich oder mit Bleioxyd Dehydracetsäure zu gewinnen. Dafs das Pyridin beim Entstehen der letzteren nicht direct in Wirkung tritt, ergiebt sich daraus, dafs weder freier Stickstoff noch auch Ammoniak oder eine andere Stickstoffverbindung abgespalten wird, sondern dafs das Pyridin fast vollständig wiedergewonnen werden kann. Ferner entstand bei Ersatz des Pyridins durch *Picolin* nicht eine homologe Dehydracetsäure, sondern letztere selbst. 100 g Pyridin ergaben mit der entsprechenden Menge Acetylchlorid etwa 6 g reine Dehydracetsäure, so dafs letztere in dieser Weise bequem dargestellt werden könnte.

A. Feer und W. Königs [2]) machten eine ergänzende Mittheilung über das 1-*Oxypyridin* [3]). Dieselben hatten früher [3]) durch Oxydation von *Amidocarbostyrilmethyläther* mit übermangansaurem Kalium eine *Säure* (Methoxychinolinsäure) erhalten, die beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl und eine Säure von den Eigenschaften und dem Verhalten der *Oxychinolinsäure* lieferte, welche Königs und Körner [4]) aus Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali gewonnen hatten. Zur Bestätigung der Identität jener *Oxypyridindicarbonsäure* aus Amidocarbostyrilmethyläther mit der Oxychinolinsäure wurde jetzt das saure Silbersalz der ersteren, ebenso wie früher dasjenige der letzteren [5]), der trockenen Destillation unterworfen, wobei ebenfalls das *Oxypyridin* (Schmelzpunkt 106°) von Königs und Geigy [6]) resultirte. Aus letzterem wurde das

[1]) JB. f. 1876, 572. — [2]) Ber. 1886, 2432. — [3]) JB. f. 1885, 993. — [4]) JB. f. 1883, 1214. — [5]) JB. f. 1884, 642. — [6]) Daselbst; vgl. auch dort S. 1155.

xypyridin [1]) vom Schmelzpunkt 206° gewonnen. Die zu-
vähnte Bildungsweise dieses Oxypyridins oder „*Pyridons*“
mit Sicherheit, dafs in ihm der Sauerstoff dieselbe rela-
lung 1 zum Stickstoff einnimmt wie im Carbostyril, d. h
an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom ge-
ist.

ausführlichen Angaben E. Palla's [2]) über die Krystall-
s *Dioxypyridinmonoäthyläthers*, $C_5H_3N(OH, OC_2H_5)$, und
Chloroplatinates weichen in einigen Punkten von den
[3]) Mittheilungen Desselben ab. Die Flächen an den
en des Aethers hatten die folgenden Indices: (100) $\infty \bar{P} \infty$,
$\breve{P} \infty$, (021) $2 \breve{P}' \infty$, (111) P', $(\bar{4}34)' \bar{P} \frac{4}{3}$ und $(5\bar{4}5)' \bar{P} \frac{5}{4}$.
war = 0,9571 : 1 : 0,9826, α = 93° 01', β = 88° 30' und
29'. — Die Krystalle des *Chloroplatinates* [3]) wiesen die
n Winkel auf [4]): (100):(001) = 89° 53', (100):$(\bar{1}02)$ =
(100):$(\bar{1}\bar{1}0)$ = 53° 36' und $(\bar{1}\bar{1}0)$:$(\bar{1}02)$ = 108° 37'.

Palla [5]) hat die Krystallform des *Chloroplatinates* des
ridindiäthyläthers näher [6]) bestimmt. An den gelbrothen,
migen Krystallen waren nur die Flächen (100) und
twickelt, sowie ferner deren parallele Gegenflächen. Die
en derselben gegen einander betrugen im Mittel 74° 43'.
tem ist das asymmetrische.

F. Roth und O. Lange [7]) veröffentlichten eine Abhand-
er *$\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin* [8]) und die zugehörige *$\alpha\alpha'$-Pyridin-
säure* [8]). Diese Verbindungen sind völlig identisch mit
n's [9]) *Lutidin* aus Zimmtaldehyd, Acetessigäther und
ak [10]), sowie mit des Letzteren vermeintlicher *Isocinchome-*
. Die nach den Angaben von Ladenburg und Roth [8])
n Epstein erhaltenen identischen Lutidine siedeten bei
p. 142 bis 143° und hatten, bezogen auf Wasser von 0°,
. specifischen Gewichte 0,9424 und 0,9420. — Das aus
erhaltene Lutidin ($\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin [8]) ergiebt in

B. f. 1884, 642, 1155. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 60. — [3]) JB. f.
. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 61. — [5]) Daselbst 59. — [6]) JB. f. 1885,
) Ber. 1886, 786. — [8]) JB. 1885, 823. — [9]) Daselbst 820. — [10]) Ep-
B. f. 1885, 1358 ff.; woselbst statt Ebstein zu lesen ist: Epstein.

salzsaurer Lösung mit Goldchlorid einen krystallinischen, leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser löslichen Niederschlag des *Chloraurats*, $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Dieses krystallisirt in hellgelben, matten, langen Nadeln, zersetzt sich in saurer Lösung nicht leicht und schmilzt unter siedendem Wasser theilweise. Angesäuertes Wasser nimmt es leichter als reines auf. Das Salz erweicht bei 121° und ist bei 124,5° geschmolzen. (Epstein gab 122 bis 123° an.) Aus einer salzsauren Lösung des Lutidins scheidet Platinchlorid nach einiger Zeit das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, in stark lichtbrechenden, orangerothen, kleinen Krystallen ab. Dieses löst sich nicht schwer in kaltem, noch leichter in heifsem Wasser, namentlich wenn letzteres viel Salzsäure enthält. Das Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 208°. Nach Kalkowsky ist das Krystallsystem das monosymmetrische; $a:b:c = 0{,}8921:1:0{,}6601$, $\beta = 81^{0}54'30''$. Die beobachteten Combinationen waren (100) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (010) $\infty P \infty$, (001)$0P$, ($\bar{1}$01) $P\infty$, (121) — $2P2$ und ($\bar{1}$21) $2P2$, die Fundamentalwinkel (121):($\bar{1}$21) = $48^{0}19'$, (100):(121) = $61^{0}45'30''$ und ($\bar{1}$21):($\bar{1}$01) = $48^{0}28'$. Nach Groth ist dieses Salz isomorph mit dem 1 Mol. Wasser enthaltenden *Chloroplatinat* des synthetischen *β-Picolins* von Baeyer[1]) aus Acroleïnammoniak. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Lutidins ($\alpha\alpha'$-Dimethylpyridins) fällt das *Pikrat* als gelber, glänzender Krystallbrei von zarten Blättchen aus. Das umkrystallisirte Salz schmilzt bei 159°, löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. — Die Salze des synthetischen Lutidins (vgl. bei Epstein a. a. O.) fanden Dieselben denjenigen der Base aus Thieröl völlig gleich. Das *Platindoppelsalz* schmolz ebenfalls bei 208°, während Epstein 215 bis 216° angab, das *Quecksilberdoppelsalz* bei 186° (vgl. Ladenburg und Roth[2]), das *Pikrat* entsprechend Epstein's Angabe bei 161°. Bei der Epstein'schen Methode zur synthetischen Darstellung der Base tritt *Diphenyl* (Schmelzpunkt 70,5°) auf. — Die Oxydation der beiden identischen Lutidine mit Kaliumpermanganat verlief in glatter, durchaus analoger Weise. Au

---

[1]) JB. f. 1869, 706; f. 1885, 819. — [2]) JB. f. 1885, 822.

dem Filtrate von den Manganoxyden wurde die entstandene Säure als Silbersalz abgeschieden und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Silbersalz eignet sich zu diesem Zwecke besser als das von Epstein (a. a. O.) verwendete Bleisalz, weil letzteres im Ueberschusse des Fällmittels löslich ist und durch Schwefelwasserstoff erst nach mehreren Tagen zerlegt wird. Das nur mäfsig stark eingeengte Filtrat vom Schwefelsilber lieferte in 24 Stunden sehr lange, zarte, silberglänzende, verfilzte Nadeln in sehr geringer Menge. Bei starkem Einengen der Mutterlauge ergiebt sich eine zweite Modification der Säure in glänzenden, harten, blätterigen Prismen, wie Ladenburg und Roth [1]) schon früher constatirten. Hantzsch [2]) bezeichnete später diese Erscheinung als sehr charakteristisch für die $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure [3]). Die erste Modification ist leichter als die zweite in heifsem und kaltem Wasser löslich. Löst man jene in wenig heifsem Wasser, so krystallisirt aus der erkalteten Lösung bald die zweite Modification aus. Wird dagegen letztere in relativ viel Wasser aufgenommen, so scheidet sich bei längerem Stehen die erstere Modification aus. Beide Arten der Säure, sowohl aus Thieröllutidin wie aus der synthetischen Base, schmolzen bei 226°, während Epstein (a. a. O.) 236° angegeben hatte. Die Reactionen der $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure stimmten mit den Aussagen des Letzteren völlig überein.

A. Ladenburg und C. F. Roth [4]) machten eine Berichtigung zu Ihrer [5]) Mittheilung über ein *drittes Lutidin* aus der Fraction 174 bis 176° der *Thierölbasen*. Die angewandten Basen enthielten nämlich Anilin, was früher nicht erkannt worden war. Die früheren Angaben Derselben über die Eigenschaften jenes Lutidins sind somit neuerdings auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

F. Canzoneri und G. Spica [6]) gelangten zur Synthese eines *Oxyäthyllutidins*. — Sie haben neuerdings [7]) *Acetessigäther* mit Chlorzinkammoniak fünf Stunden lang in geschlossenen Röhren auf

---

[1]) JB. f. 1885, 821. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — [3]) Vgl. über diese Säure auch bei Weidel und Hertzig, JB. f. 1885, 1421. — [4]) Ber. 1886, 2586. — [5]) JB. f. 1885, 825. — [6]) Gazz. chim. ital. 16, 449. — [7]) JB. f. 1884, 1119; f. 1885, 1684.

100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung wärmt, sodann mit Aether ausgezogen, letzterer mit verdünnt Salzsäure ausgeschüttelt, die resultirende salzsaure wässeri Lösung mit Soda neutralisirt, mit Aether extrahirt und die abdestillirt. Der braune ölige Destillationsrückstand ergab dur wiederholtes Lösen in verdünnter Essigsäure und Abscheiden Alkalilauge, Trocknen über Aetzkali und Destillation, sowie no maliges vierstündiges Erhitzen der bei 240 bis 290° übergehend Antheile mit Chlorzink in geschlossenem Rohre auf 105 bis 1 und Wiederholen der oben angegebenen Behandlung ein fast schliefslich von 240 bis 250° übergehendes basisches Oel. bei 245 bis 247° siedende Hauptfraction des letzteren stellte *Oxyäthyllutidin*, $N\equiv[-C(OC_2H_5)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)$ vor. Dieses bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von stark Pyridingeruch und von bitterem und stechendem Geschma Das *Chlorhydrat* sowie das *Chloroplatinat* sind sehr leicht lösli und syrupös. Sie zersetzen sich schon in ihren Lösungen mer lich. Beim Kochen der Base mit sehr starker Kalilauge wi Alkohol abgespalten und eine weifse, in Säuren lösliche, no nicht untersuchte *Substanz* abgeschieden. Das Oxyäthyllutid entsteht bei obigem Processe im Sinne der Gleichung $2CH_3C$ $-CH_2-CO_2C_2H_5+NH_3=C_9H_{13}NO+CO_2+C_2H_5OH+2H_2$ — Dieselben haben abermals [1]) genau nach der früher Methode *Acetessigäther* auf *Formamid* in Gegenwart von Chl zink einwirken lassen, ohne aber dabei die früher beschriebe bei 77° schmelzende *Base* [2]) erhalten zu können. Der Hauptth des basischen Rohproductes siedete bei 260 bis 270°. Aus dies Theile und der Fraction (250 bis 260°) liefs sich durch ab malige fractionirte Destillation nichts Erstarrendes gewinn Die schliefslich resultirende Hauptfraction (250 bis 255°) bild eine gelbe, zur gleichen Zeit eigenthümlich ätherartig und basi riechende Flüssigkeit, deren Analyse nur annähernd Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ des *Lutidinmonocarbonsäure-Aethyläther*

---

[1]) JB. f. 1884, 1118. — [2]) Daselbst S. 1119; JB. f. 1885, 1684.

$N{=}[-C(CH_3){=}C(CO_2C_2H_5)-CH-CH{=}C(CH_3)-]$, stimmte. Letzterer ist isomer mit dem von Michael[1]) entdeckten Körper.

C. F. Roth[2]) machte Mittheilungen über *Pyridincondensation.* Beim langsamen Hindurchleiten von Pyridin durch rothglühende Glasröhren resultirt neben Kohle und gasigen Producten, worunter sich Cyan befindet, ein dickflüssiges, schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch. Die im Vacuum unter 35 mm Druck bei 240 bis 250° übergegangene mittlere Fraction des Oeles, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst, bildet mit Mineralsäuren schwer krystallisirende, sehr leicht lösliche Salze. Die Base geht mit Wasserdampf nur schwer über. Das schwarzbraune Gemisch derselben mit starker Salzsäure ergiebt, namentlich bei grofsem Ueberschusse an letzterer, die krystallinische Abscheidung eines Chlorhydrats. Dasselbe wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus Wasser unter Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt. Die wässerige Lösung der glänzenden hygroskopischen Nadeln reagirte sauer und färbte eingetauchtes Fliefspapier rasch hochroth. Das Salz erwies sich als das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl$, eines *Dipyridyls.* Dasselbe färbt sich gegen 190°, sintert bei 200° zusammen und wird schwarz unter Sublimation. Das Salz ergiebt schon bei 100° deutlich den Geruch der Base. Das *Sulfat* aus der Rohbase war stark zerfliefslich. Mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid erzeugt die Lösung des Chlorhydrats der Rohbase schmutzig aussehende *Doppelsalze.* Zur Reinigung der Base wurde entweder das sehr schwer in heifsem salzsäurehaltigem Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure lösliche Chloroplatinat der Rohbase aus letzterer Säure umkrystallisirt, oder es wurde die Rohbase einige Zeit lang mit Wasserdämpfen behandelt, sodann in das *Platindoppelsalz*, $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl . PtCl_4$, verwandelt, welches sich alsdann direct rein und hellgelb zeigte. Nach Zerlegen dieses letzteren ging die Base aus alkalischer Lösung in Aether über und hinterblieb bei dessen Verdunstung als hellgelbes, dick-

---

[1]) JB. f. 1885, 826. — [2]) Ber. 1886, 360.

flüssiges Oel. Erst beim Erwärmen derselben tritt ein angenehmer aromatischer Geruch auf. Dieses fragliche *Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$, siedet bei 280 bis 282°; dessen in Wasser und Alkohol nicht schwer lösliche *Pikrat* fällt aus schwach salzsaurer Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag aus. Letzteres erscheint aus heifsem, absolutem Alkohol in feinen, verfilzten, matten, hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°, die bei 100° nicht den Geruch der Base zeigen. — Die Identificirung dieses Dipyridyls steht noch aus.

Amine der aromatischen Reihe.

G. Bender[1]) hat *substituirte Chlorstickstoffe* dargestellt. Er erhielt aus der von Ihm[2]) aus Anhydro-o-amidophenylkohlensäure gewonnenen *Verbindung* $C_6H_4=[-NH-,-O-]=CO$ mit Hülfe von Chlorkalk und Salzsäure grofse Mengen in Wasser unlöslicher, farbloser, leicht zersetzlicher Nädelchen von der Zusammensetzung $C_7H_3NO_2Cl_2$. In dieser *Verbindung* ist das eine Chloratom sehr beweglich, weshalb es an dem Stickstoff gelagert sein mufs. Das zweite Chloratom ist sehr fest gebunden und befindet sich im aromatischen Kerne. Die Substanz oxydirt Hydrochinon in gelinder Wärme zu Chinon. Alkalien, Alkohol, Anilin oder Salzsäure spalten das eine Chloratom ab, indem ein Wasserstoffatom eingeführt wird. Dabei entsteht die *Verbindung* $C_6H_3Cl=[-NH-,-O-]=CO$ vom Schmelzpunkt 196°. — Ferner ergab eine concentrirte Lösung von *Acetanilid* in Wasser mit überschüssiger Essigsäure und so viel concentrirter Chlorkalklösung, wie zur völligen Ausfällung nöthig war, unter geringer Erwärmung farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche Nädelchen der *Verbindung* $C_6H_5NCl(COCH_3)$. Dieselbe gleicht im Verhalten der vorigen. Sie schmilzt unzersetzt bei 91° und erscheint aus

---

[1]) Ber. 1886, 2272. — [2]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther).

sehr schwacher Essigsäure in schönen Krystallen. Bei 172° wird sie gelb, dann rasch dunkel und wandelt sich unter heftigem Aufwallen fast glatt in *p-Monochloracetanilid* (Schmelzp. 172°) um. Dieselbe Reaction wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte leicht bewirkt. In einer Lösung in heifsem Alkohol geht sehr rasch die gleiche Umwandlung vor sich. Dabei erfolgen leicht Explosionen. Wasser wirkt beim Kochen nicht ein, ruft aber nach längerem Erhitzen unter Druck auf 100° die gleiche Umlagerung hervor. Alkalien oder Aminbasen, letztere unter Uebergang in gechlorte Amine, bewirken leicht die Ersetzung von einem Atom Chlor durch Wasserstoff. So erzeugte *p-Mononitroanilin* Acetanilid neben *o-Monochlor-p-nitroanilin* (Schmelzpunkt 106°). Letzteres läfst sich sehr bequem rein gewinnen, wenn man das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt und den Niederschlag aus solchem umkrystallisirt. Kalter Acetessigäther nimmt jenes *gechlorte Acetanilid* leicht auf, aber bald darauf erfolgt eine starke Erwärmung und es entsteht Acetanilid, jedenfalls neben Chloracetessigäther. — Der in analoger Weise aus *Succinimid* erhaltene *Körper* $ClN=[-CO-CH_2-CH_2-CO-]$ erscheint aus kochendem Benzol in grofsen, farblosen, bei 148° unzersetzt schmelzenden Krystallen. Derselbe liefert mit Salzsäure, Alkalien u. s. w. sehr leicht wieder Succinimid. — Aus *Benzamid* entsteht die bei 116° schmelzende *Verbindung* $C_6H_5CONHCl$, welche aus Wasser in langen, farblosen Prismen krystallisirt. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine kalte concentrirte Lösung von Benzamid, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, mit etwas concentrirter Chlorkalklösung, nimmt das ausfallende Oel mit Aether auf, fügt wieder Chlorkalklösung hinzu, zieht mit Aether aus und fährt so fort, bis nichts mehr gefällt wird. Die ätherische Lösung ergiebt beim Verdunsten ein Oel, das bald zu krystallisiren beginnt. Ein den Krystallen beigemengtes Oel hat einen heftig die Augen reizenden Geruch. Die feste Substanz wird durch überschüssigen Chlorkalk leicht zerstört. — In allen hier besprochenen Verbindungen wird bei Einwirkung von Aminen das Chlor durch Wasserstoff, nicht durch einen Aminrest ersetzt.

C. L. Jackson und J. F. Wing[1]) bewirkten die directe Umwandlung *aromatischer Sulfosäuren* in die entsprechenden *Amidoverbindungen* mit Hülfe von *Natriumamid*. — Um aus *benzolsulfosaurem Kalium Anilin* zu erhalten, reibt man zweckmäfsig ersteres mit nahezu der theoretischen Menge Natriumamid zusammen und erhitzt vorsichtig. Zur Isolirung des Anilins destillirt man sodann mit Wasserdampf, welcher auch Diphenylamin mit fortführt. Das Auftreten des letzteren spricht dafür, dafs in dem benutzten Natriumamid auch die Verbindung Na_2NH neben $NaNH_2$ vorhanden gewesen sei. — Wird *benzoldisulfosaures Kalium* mit Natriumamid erhitzt, das Product in Wasser gelöst und mit Aether ausgezogen, so erhält man anscheinend *m-Phenylendiamin*. Die beschriebene Reaction liefert eine ausgezeichnete Methode zur directen Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in die Amine. — Mit einer Auflösung von *Tribromanilin* in Toluol giebt Natriumamid in der Kälte eine intensive Purpurfarbe.

A. Michael[2]) bedient sich der *Citraconsäure* für die Erkennung und Trennung *primärer* von *secundären* und *tertiären aromatischen Aminen*. Während nämlich nach Gottlieb[3]) citraconsaures Monoäthylanilin Erhitzen bis zum Schmelzen verträgt, ohne sich dabei zu zersetzen, ergiebt sich beim Erhitzen der wässerigen Lösungen solcher primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit 1 Mol. Citraconsäure nach Michael und G. M. Palmer's[4]) Versuchen ein unlösliches Anilid. Selbst schwache Basen, wie *m-Nitroanilin* und *Amidobenzoësäure*, welche keine Acetate erzeugen, geben diese Reaction. Aus Michael's Untersuchungen geht nun hervor, dafs die secundären und tertiären aromatischen Amine niemals unter den letzteren Verhältnissen einen Niederschlag geben, sondern dafs sie, wenn sie überhaupt flüchtig sind, unter den angegebenen Umständen mit dem Wasserdampfe leicht über-

---

[1]) Ber. 1886, 902. — [2]) Daselbst 1390. — [3]) JB. f. 1851, 398. — [4]) Dieser JB. Säuren der Fettreihe (Zusammenhang zwischen Anilidbild. u. der Const. ungesättigter, mehrbasischer, organ. Säuren).

geben. Um mit Hülfe dieses Principes die Unterscheidung und Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Aminen auszuführen, löst man das betreffende Basengemisch in einer wässerigen Citraconsäurelösung, setzt nochmals die gleiche Menge dieser Säure hinzu und kocht so lange am Rückflusskühler, bis kein event. auftretender Niederschlag mehr entsteht. Der letztere würde die primären Basen enthalten. Kocht man das Filtrat ein, so gehen mit den Wasserdämpfen die flüchtigen secundären und tertiären Basen über, welche sich auffangen lassen. Ein Rest dieser letzteren beiden Classen von Basen wird erforderlichen Falls durch neuen Wasserzusatz und abermaliges Einkochen überdestillirt. Sind die betreffenden secundären und tertiären Basen nicht mit Wasserdampf flüchtig, so behandelt man das Gemisch von Aniliden und freien Basen mit verdünnter Salzsäure, welche nur die letzteren aufnimmt. Die aus primären Basen mit Citraconsäure resultirenden Anilide unterscheiden sich von einander scharf durch die Schmelzpunkte, die Krystallform und die Schnelligkeit ihrer Bildung beim Stehen der kalten wässerigen Lösung in Citraconsäure. — Derselbe machte ferner noch einige Bemerkungen über das Verhalten der Essigsäure gegen *Anilin*, *Mono-* und *Dimethylanilin*. Anilin löst sich in 1 Mol. Essigsäure in der Kälte klar auf. Die Lösung wird bei etwa 30° trübe. Die Trübung nimmt bis gegen 50° zu und wird von da ab wieder schwächer, so dafs die Lösung zuletzt völlig klar erscheint. Beim Abkühlen treten diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Bei Zusatz von wenig Wasser zu essigsaurem Anilin resultirt eine saure Lösung neben wenig Oel, welches letztere sich in essigsaurem Anilin löst, und zwar am leichtesten in der Wärme. Derselbe führt diese Erscheinungen auf eine Verunreinigung des Anilins mit einer schwächeren Base zurück. Beim Erhitzen einer klaren Anilinacetatlösung geht zuerst Anilin, dann anscheinend essigsaures Anilin und zuletzt Essigsäure über. Ebenso verhält sich Anilin gegen alle übrigen organischen Säuren, mit welchen es unter den angegebenen Umständen keine Anilide liefert. Die Lösungen der Acetate von Mono- und Dimethylanilin, sowie von *Monoäthyl-*

anilin verhalten sich ganz anders, indem sie beim Erwärmen nicht trübe werden und bei Zusatz von wenig Wasser (1 Vol.) fast vollständig in Essigsäure und die freien Basen zerlegt werden. Diese Thatsache kann zur Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen dienen. Man löst das Basengemisch in überschüssigem Eisessig, setzt 3 Vol. Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und filtrirt in der Hitze. Die primären Basen bleiben gelöst, die secundären und tertiären werden abgeschieden. — Einige Versuche über das Verhalten von *Basen der Fettreihe* gegen *Citraconsäure* lehrten, dafs die *sauren Salze* des *Mono-*, *Di-* und *Triäthylamins* beständig sind sowie beim Eindampfen mit Wasser unzersetzt bleiben. Auch *saures citraconsaures Glycin* giebt beim Erhitzen seiner Lösung keinen Niederschlag. *Asparaginsäure* verbindet sich nicht mit organischen Säuren. Zur Darstellung jener Säure erhitzt man am besten Asparagin mit Alkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung und fällt die erkaltete Lösung mit Essigsäure.

A. Kaeswurm[1]) besprach in einer „*Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden*“ überschriebenen Abhandlung Condensationsproducte des *p-Monochlorbenzaldehyds* mit *secundären aromatischen Aminen*. Zur Darstellung des gechlorten Aldehyds wurde Toluol in Gegenwart von Eisenchlorid im Benzolkerne und dann bei Siedehitze in der Seitenkette chlorirt, das erhaltene und fractionirt destillirte (Siedepunkt 230 bis 235°) p-Chlorbenzalchlorid mit rauchender Schwefelsäure verseift und der resultirende Aldehyd in üblicher Weise gereinigt. Derselbe zeigte die von Jackson und White[2]) angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 47,5°, Siedepunkt 210 bis 213°). — Bei der Vermischung von p-Chlorbenzaldehyd, *Dimethylanilin* und Chlorzink findet nur geringe Temperaturerhöhung statt. Man wendet einen geringen Ueberschufs von Dimethylanilin an und erhitzt vorsichtig im Wasserbade. Nach der Behandlung im Wasserdampfstrome bildete die neue Base (etwa 90 Proc. der theoretischen Ausbeute) eine graue, unter

---

[1]) Ber. 1886, 742. — [2]) JB. f. 1878, 622.

em Wasser schmelzende Masse, welche sich in diesem Zu-
le als sehr schwer in Alkohol löslich erwies. Sie wurde zu-
ist aus Benzol oder dessen Homologen, sodann aus Alkohol
rystallisirt. Derart resultirten farblose, concentrisch gruppirte
elchen, ganz ähnlich den Krystallen der Leukobase des ge-
nlichen Bittermandelölgrüns. Es ergaben sich keine physi-
schen Isomerien, indem die aus Benzol und aus Alkohol er-
enen Krystalle den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Die in
ge stehende Base — *Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chlorphenyl-
ian*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$ — schmilzt unter Grünfärbung bei 142 bis
°, ist in den Benzolkohlenwasserstoffen sehr leicht, schwerer
Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser lös-
. Die farblosen Salze mit Mineralsäuren sind sehr leicht
Wasser löslich. Aus ätherischer Lösung wird die Base durch
l- und Pikrinsäure gefällt. Das *Pikrat* ist schön gelbgrün
irbt. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure ergiebt
Platinchlorid einen hellgelben, leicht in Wasser löslichen,
stallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{23}H_{25}N_2Cl$
$HCl . PtCl_4$. Wenige Grade oberhalb 105° zersetzt sich dieses
loroplatinat unter Grünfärbung. Zur Ueberführung der vor-
genden Leukobase in die Farbbase — *Tetramethyldiamido-
henyl-p-chlorphenylcarbinol*, $C_{23}H_{25}N_2ClO$ — suspendirt man
Base in Wasser, setzt 3 Mol. 25 procentige Schwefelsäure,
ie nach und nach überschüssiges, frisch gefälltes Mangan-
eroxyd hinzu und erhitzt auf 40 bis 60°. Sodann wird aus-
alzen, in heifsem Wasser gelöst, die Base durch Alkali ab-
chieden, mit Aether aufgenommen, der Auszug mit Aetzkali
rocknet und sich selbst überlassen. Es scheidet sich alsdann
freie Farbbase zunächst in rothbraunen Krystallen aus, die
ch häufiges Umkrystallisiren farblos werden und dann an der
t sich sehr rasch wieder bräunen. Die Base wird leicht von
zol und Aether aufgenommen und aus der Lösung in ersterem
ch Ligroïn gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 144 bis 146°.
Chlorzinkdoppelsalz färbt die Faser stark blaugrün. — Mit
hylanilin condensirt sich der p-Chlorbenzaldehyd schwieriger
mit Dimethylanilin, weshalb im ersteren Falle auf 110 bis

115° erhitzt wurde. Das Chlorzink wurde hier durch entwäss Oxalsäure (1 Thl. auf 1 Thl. Diäthylanilin) ersetzt. Die re tirende Leukobase — *Tetraäthyldiamidodiphenyl-p-chlorphen methan*, $C_{27}H_{33}N_2Cl$ — verhielt sich ganz analog der vorig Indessen ist jene an der Luft viel beständiger als diese. Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen stimmen beide Bas überein. Der Schmelzpunkt der neuen, aus Alkohol umk stallisirten Base liegt bei 110°. Zur Ueberführung der Leul in die Farbbase diente die oben angegebene Methode. I Farbase — *Tetraäthyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylcarbin* $C_{27}H_{33}N_2ClO$ — erscheint aus Aether in grofsen, glänzend schwach rosa gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 120 bis 12 Sie ist sehr unbeständig. Die Lösungen der freien Base Aether zeigen genau die complementäre Farbe der Salzlösung Das *Chlorzinkdoppelsalz* färbt die Faser in der nämlichen We wie dasjenige der obigen Farbbase. — Das Condensationsprod aus p-Chlorbenzaldehyd und *Diphenylamin* wird von allen Lösun mitteln sehr schwer aufgenommen. Es wurde behufs der Rei gewinnung zunächst mit Ligroïn ausgekocht, sodann in heiss Xylol gelöst. Ein krystallisirtes Product liefs sich indessen nic erzielen. Die Verbindung ergab mit Chloranil einen blau *Farbstoff*, ebenso mit Superoxyden. Bittermandelölgrün u Brillantgrün einerseits unterscheiden sich wesentlich im Far charakter von den Farbstoffen aus p-Chlorbenzaldehyd und I methyl- resp. Diäthylanilin andererseits. Während aber erste beiden Farbstoffe auch unter einander stark in der Nüance dif riren, ist dies bei den letzteren beiden kaum der Fall. — De selbe stellte ferner noch das Product der Condensation v *p-Mononitrobenzaldehyd* und *Diäthylanilin* in Gegenwart v Oxalsäure bei 100° dar. Das durch Wasserdampf von übe schüssigem Diäthylanilin befreite Reactionsproduct lag in f theoretischer Ausbeute vor. Dasselbe — *Tetraäthyldiami diphenyl-p-nitrophenylmethan*, $C_{27}H_{33}N_3O_2$ — erscheint aus A kohol in derben, bei 113° schmelzenden, sehr luftbeständig Nadeln. Aus verdünnter alkoholischer Lösung erhaltene gro rothbraune, monokline Tafeln zeigten nach Haushofer die C

nationen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ und $0 P'$, mit vorwaltendem Orthopina-
oïd. Die Krystalle hatten fast rhombischen Habitus. Die Oxy-
ation der Leukobase mit *Chloranil* in alkoholischer Lösung
rgab einen schön gelbgrünen *Farbstoff*. Auch Superoxyde er-
eugten diesen; indessen fand in letzterem Falle schon bei 40° eine
rhebliche Zerstörung desselben unter Formaldehydbildung statt.
öst man die p-Nitroleukobase in verdünnter Salzsäure und
educirt bei 60 bis 70° mit Zinkstaub, so fällt Alkali aus dem
iltrate das an sich rein weifse, aber an der Luft rasch blau-
oth werdende *Tetraäthylparaleukanilin*, $C_{27}H_{35}N_3$. Nimmt man
asselbe mit Aether auf und krystallisirt dessen Verdunstungs-
ückstand aus Alkohol um, so resultirt die Base in schwach
räunlich gefärbten, aus concentrisch gruppirten, feinen Nadeln
estehenden Warzen vom Schmelzpunkt 118°. Die Verbindung
ird an der Luft sehr leicht oxydirt. Aus dem *Acetylderivat*
ntsteht bei der Oxydation ein grüner *Farbstoff*, das *Paraacet-
midomalachitgrün*. Die Lösung der Base des letzteren fluores-
irt stark. Das *Chlorzinkdoppelsalz* des *oxydirten* Tetraäthyl-
araleukanilins färbt die Faser sehr schön und rein violett.

O. Fischer und E. Hepp[1]) machten Mittheilungen über
romatische Nitrosoamine, speciell über die molekulare Umlage-
ung derselben unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure. —
Methylphenylnitrosoanilin, $C_6H_5N(CH_3, NO)$, liefert mit alkoholi-
cher Salzsäure *p-Nitrosomethylanilin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(CH_3)$. Zur
Darstellung des letzteren löst man Methylphenylnitrosamin in
Thln. Aether und fügt 4 Thle. mit Salzsäuregas in der Kälte ge-
ättigten absoluten Alkohols hinzu. Die dunkelorange gefärbte
Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit, und es scheidet sich in
leinen gelben Nadeln das *salzsaure p-Nitrosomethylanilin* aus. Der
Krystallbrei wird abgesaugt und mit Aetheralkohol gewaschen. Das
eine trockene Salz ist beständig, während sich die Lösung ver-
ndert und ebenso auch das nicht ganz reine trockene Salz. Aus
er mäfsig concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Wasser fällt
oda oder Ammoniak das freie Nitrosoanilin in schönen, gelb-

[1]) Ber. 1886, 2991.

grünen, bei 118° schmelzenden Blättern aus. Krystallisirt ma es aus sehr verdünnter wässeriger Lösung, so erscheint es i grofsen, stahlblauen, prismatischen Krystallen. Es löst sich leich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, seh schwer in Ligroïn und Wasser. Beim Erhitzen mit Natronlauge liefert der Körper p-Nitrosophenol und Monomethylanilin. Derselbe löst sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Bei der Reduction entsteht *Monomethyl-p-phenylendiamin.* Wie die anderen secundären Basen giebt das p-Nitrosomethylanilin mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Zur Darstellung des letzteren wird eine salzsaure Lösung jenes Nitrosoamins mit salpetrigsaurem Natrium versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst roth und scheidet später das *p-Nitrosomethylphenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$, in schwach gelblichen Flocken aus. Letzteres erscheint aus seiner alkoholischen Lösung in warzenförmig gruppirten, bei 101° schmelzenden Krystallen. Diese Verbindung liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 das bei 104° schmelzende *p-Nitromethylphenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Dieses Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von *Methylphenylnitrosoamin* mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,34. Die beiden hier besprochenen Nitrosoamine geben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. — Das *p-Nitrosomethylanilin* läfst sich auch direct aus Monomethylanilin gewinnen. Man löst letzteres zu diesem Zwecke in alkoholischer Salzsäure und setzt in der Kälte eine sehr concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit hinzu. Bei längerem Stehen fallen Chlornatrium, salzsaures p-Nitrosomethylanilin und als Hauptproduct salzsaures p-Nitrosomethylphenylnitrosoamin aus. Hieraus folgt, dafs das Methylphenylnitrosoamin weniger beständig ist, als das p-Nitrosomethylphenylnitrosamin. — *p-Nitrosoäthylanilin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(C_2H_5)$, läfst sich in der gleichen Weise wie die entsprechende Methylverbindung darstellen. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_2O . HCl$, bildet ster

nig gruppirte Nadeln. Die Base selbst erscheint in grünen, 78° schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol und her, schwer in Wasser lösen, und sich am besten aus Benzol krystallisiren lassen. Das bei der Reduction mit Zinnchlorür r Zinn und Salzsäure aus jenem Nitrosoamin resultirende *noäthyl-p-phenylendiamin*, $C_8H_{12}N_2$, bildet ein dickes, bei etwa 0° siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}N_2 . 2HCl$, stellt ichtige, farblose Blättchen vor. Die Base ist unbeständig und bt sich rasch roth. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser, werer in Alkohol löslich und ist beständig. Beim Erwärmen s *p-Nitrosoäthylanilins* mit Natronlauge entstehen ziemlich tt p-Nitrosophenol (70 Proc. der theoretischen Menge) und thylamin (80 Proc. der theoretischen Menge). — *p-Nitrosoäthyl-oluidin*, $C_9H_{12}N_2O$, erscheint aus Benzol in grünen, bei 140° melzenden Blättchen. — *p-Nitrosodiphenylamin*, $C_{12}H_{10}N_2O$, wird *Diphenylnitrosoamin* [1]) mittelst Salzsäure und Alkohol erhalten. s *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{10}N_2O . HCl$, bildet braune broncegläniide Tafeln oder dunkelrothbraune Nadeln, welche schon beim ntact mit Wasser Salzsäure abgeben und die freie Base liefern. tztere krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem ichenschimmer, vom Schmelzpunkt 143°. Sie löst sich leicht Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner, in concentrirter hwefelsäure mit rother Farbe, welche letztere beim Erwärmen ötzlich in Violett übergeht. Beim Kochen mit Natronlauge fert die Base glatt p-Nitrosophenol und Anilin. — *Nitroso-enylhydrazin* giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Salzure glatt *Diazobenzolimid*. — *Nitrosobenzylanilin* erzeugt mit koholischer Salzsäure ein rothgelbes *Chlorhydrat*, welches mit asser, Alkalien oder Säuren große Mengen Benzaldehyd ergiebt. e Reaction scheint hier in complicirterer Weise zu verlaufen.

O. N. Witt [2]) berichtete über die Wechselwirkung von *etessigäther* und *aromatischen Diaminen*. *o-Toluylendiamin*, $H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{2[3,4]}$ (1 Mol.), reagirt mit Acetessigäther (1 Mol.), nentlich beim Erwärmen, unter Austritt von Wasser und Bilng eines nicht näher untersuchten Condensationsproductes.

[1]) Witt, JB. f. 1878, 458. — [2]) Ber. 1886, 2977.

grünen, bei 118° schmelzenden Blättern aus. Krystallisirt
es aus sehr verdünnter wässeriger Lösung, so erscheint e
grofsen, stahlblauen, prismatischen Krystallen. Es löst sich l
in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol,
schwer in Ligroïn und Wasser. Beim Erhitzen mit Natronla
liefert der Körper p-Nitrosophenol und Monomethylanilin. I
selbe löst sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge
wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Bei der Reduc
entsteht *Monomethyl-p-phenylendiamin*. Wie die anderen sec
dären Basen giebt das p-Nitrosomethylanilin mit salpetr
Säure ein Nitrosoderivat. Zur Darstellung des letzteren wird
salzsaure Lösung jenes Nitrosoamins mit salpetrigsaurem Natr
versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst roth und scheidet sp
das *p-Nitrosomethylphenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}N_{[1]}(CH_3,$ N
in schwach gelblichen Flocken aus. Letzteres erscheint
seiner alkoholischen Lösung in warzenförmig gruppirten,
101° schmelzenden Krystallen. Diese Verbindung liefert
vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew
1,3 das bei 104° schmelzende *p-Nitromethylphenylnitrosoa*
$C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$, welches aus Wasser oder Alk
in gelben Nadeln krystallisirt. Dieses Nitroderivat ents
auch beim Nitriren von *Methylphenylnitrosoamin* mit Salpe
säure vom spec. Gewicht 1,34. Die beiden hier besproche
Nitrosoamine geben mit Phenol und concentrirter Schw
säure in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction
Nitrosoamine. — Das *p-Nitrosomethylanilin* läfst sich a
direct aus Monomethylanilin gewinnen. Man löst letzteres
diesem Zwecke in alkoholischer Salzsäure und setzt in der K
eine sehr concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit hi
Bei längerem Stehen fallen Chlornatrium, salzsaures p-Nitr
methylanilin und als Hauptproduct salzsaures p-Nitrosomet
phenylnitrosoamin aus. Hieraus folgt, dafs das Methylphe
nitrosoamin weniger beständig ist, als das p-Nitrosomethylphe
nitrosamin. — *p-Nitrosoäthylanilin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(C_2H_5)$,
sich in der gleichen Weise wie die entsprechende Methylve
dung darstellen. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_2O.HCl$, bildet s

rmig gruppirte Nadeln. Die Base selbst erscheint in grünen, ei 78° schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol und ether, schwer in Wasser lösen, und sich am besten aus Benzol mkrystallisiren lassen. Das bei der Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure aus jenem Nitrosoamin resultirende *Monoäthyl-p-phenylendiamin*, $C_8H_{12}N_2$, bildet ein dickes, bei etwa 270° siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}N_2 . 2 HCl$, stellt prächtige, farblose Blättchen vor. Die Base ist unbeständig und färbt sich rasch roth. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und ist beständig. Beim Erwärmen des *p-Nitrosoäthylanilins* mit Natronlauge entstehen ziemlich glatt p-Nitrosophenol (70 Proc. der theoretischen Menge) und Aethylamin (80 Proc. der theoretischen Menge). — *p-Nitrosoäthyl-o-toluidin*, $C_9H_{12}N_2O$, erscheint aus Benzol in grünen, bei 140° schmelzenden Blättchen. — *p-Nitrosodiphenylamin*, $C_{12}H_{10}N_2O$, wird aus *Diphenylnitrosoamin* [1]) mittelst Salzsäure und Alkohol erhalten. Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{10}N_2O . HCl$, bildet braune bronceglänzende Tafeln oder dunkelrothbraune Nadeln, welche schon beim Contact mit Wasser Salzsäure abgeben und die freie Base liefern. Letztere krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem Flächenschimmer, vom Schmelzpunkt 143°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche letztere beim Erwärmen plötzlich in Violett übergeht. Beim Kochen mit Natronlauge liefert die Base glatt p-Nitrosophenol und Anilin. — *Nitrosophenylhydrazin* giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure glatt *Diazobenzolimid*. — *Nitrosobenzylanilin* erzeugt mit alkoholischer Salzsäure ein rothgelbes *Chlorhydrat*, welches mit Wasser, Alkalien oder Säuren grofse Mengen Benzaldehyd ergiebt. Die Reaction scheint hier in complicirterer Weise zu verlaufen.

O. N. Witt [2]) berichtete über die Wechselwirkung von *Acetessigäther* und *aromatischen Diaminen*. *o-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{2[3,4]}$ (1 Mol.), reagirt mit Acetessigäther (1 Mol.), namentlich beim Erwärmen, unter Austritt von Wasser und Bildung eines nicht näher untersuchten Condensationsproductes.

---

[1]) Witt, JB. f. 1878, 458. — [2]) Ber. 1886, 2977.

Wird letzteres längere Zeit auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf 110 bis 120° erhitzt, so entweicht Essigäther und es resultirt *Aethenyltoluylendiamin* [1]) (Schmelzpunkt 201 bis 202°), $C_7H_6=[-N=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, wie bereits Ladenburg und Rügheimer [2]) angegeben hatten. In einer „Berichtigung" weist Witt [3]) auf letzteren Umstand hin.

V. Meyer und A. W. Warington [4]) berichteten in einer „vorläufigen Mittheilung über *Basen aus Aldoximen*" über das Verhalten des Acetylchlorids gegen ein *Acetoxim*, welches an einem Kohlenstoffatom neben der Isonitrosogruppe ein tertiäres Wasserstoffatom enthält. *Isobutyron* wurde zu dem Ende in das *Acetoxim*, $(CH_3)_2CH-C(=N-OH)-CH(CH_3)_2$, verwandelt, welches ein farbloses, bei 180° siedendes Oel bildet. Letzteres reagirt bei vorsichtigem Operiren glatt mit Acetylchlorid, indem es, wie die meisten Aldoxime, ein *Anhydrid* liefert, welches aber in jenem Falle kein *Nitril*, sondern eine gut charakterisirte *Base*, $(CH_3)_2C-C-CH(CH_3)_2$ (?), ist. Das Product der Reaction enthält



das *Chlorhydrat* dieser Base, welches sich in Wasser löst. Die Lösung scheidet auf Zusatz von festem Aetzkali die Base als ein Oel von starkem Alkaloïdgeruch ab. Dieses läfst sich destilliren und auch krystallisirt erhalten. — *Normalbutyron* giebt ein bei 190° kochendes, dem obigen isomeres *Acetoxim*, welches mit Acetylchlorid keine *Base*, sondern einen *Acetyläther* liefert.

C. Dahm und K. Gasiorowski [5]) stellten Condensationsproducte aus *Carbodiimiden* und *o-Diaminen* dar, und zwar aus *Carbodiphenyl-* und *Carbodi-p-tolylimid* mit *o-Toluylendiamin*. — Als Carbodiphenylimid mit o-Toluylendiamin (je 1 Mol.) vier Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und die erkaltete Masse in siedendem Benzol gelöst wurde, schied sich *Carbo-o-toluylendiphenyltetraamin*, $C_{20}H_{20}N_4$, beim Erkalten in Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren bei 161° schmolzen und rein weifs waren. Die Constitutionsformel des Körpers ist $C_6H_5NH-C\equiv[-NH-C_7H_6$

---

[1]) Hobrecker, Ber. 1872, 920; Ladenburg, JB. f. 1875, 669. — [2]) JB. f. 1879, 436. — [3]) Ber. 1886, 3299. — [4]) Daselbst 1613. — [5]) Daselbst 3057.

NH–,–NH–C_6H_5]. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man zunächst 1 Mol. Carbodiphenylimid mit 1 Mol. o-Toluylendiamin vier Stunden hindurch auf 130 bis 140° und das Product mit einem weiteren Molekül Carbodiphenylimid nochmals vier Stunden auf obige Temperatur erhitzt. Das Carbo-o-toluylendiphenyltetraamin läfst sich nicht unzersetzt destilliren, sondern verkohlt in hoher Temperatur. Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte leicht, in der Hitze sehr leicht. Kochendes Benzol nimmt es nur schwer auf. In trockenem Zustande sind die Base und ihre krystallisirenden *Salze* an trockener Luft beständig, während sie an feuchter Luft und besonders rasch in Lösungen sich roth färben. Das *Chlorhydrat*, $2 C_{20}H_{20}N_4 . 3 HCl$, erscheint aus warmer, salzsaurer Lösung der Base in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, die sich ziemlich schwer in reinem und salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether lösen. Das *Sulfat*, $C_{20}H_{20}N_4 . H_2SO_4$, krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in kleinen, weifsen Blättern, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether schwer in der Kälte, leicht in der Wärme auflösen. — Zur Darstellung von *Carbo-o-toluylendi-p-tolyltetraamin*, $C_7H_7NH - C\equiv[-NH-C_7H_7 - NH -, - NH - C_7H_7]$, erhitzt man *Carbodi-p-tolylimid* (1 Mol.) mit *o-Toluylendiamin* (1 Mol.) längere Zeit auf 130 bis 140° und kocht die erstarrte Schmelze mit etwas Benzol aus. Das hinterbleibende weifse Pulver ergab beim Krystallisiren aus kochendem Alkohol obigen Körper in kleinen, weifsen, bei 196° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in warmem Alkohol und Aether, sehr schwer in selbst kochendem Benzol lösen. Die *Salze* krystallisiren leicht und sind völlig luftbeständig. Das *Chlorhydrat*, $2 C_{22}H_{24}N_4 . 3 HCl$, erscheint aus heifser, stark salzsaurer Lösung der Base in kleinen, weifsen, bei 143° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in concentrirter Salzsäure, sehr leicht in Wasser lösen und an der Luft zerfliefsen.

M. Loeb[1]) publicirte über *Amidinderivate*. Die früher[2]) aus 1 Mol. Phosgen und 2 Mol. *Aethenyldiphenyldiamin* ge-

---

[1]) Ber. 1886, 2340. — [2]) JB. f. 1885, 917.

wonnene Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 = CH_3C\equiv[=N(C_6H_4)COCl, -N(C_6H_5)COCl]$ ergiebt sich beim Operiren in niedriger Temperatur in einer Ausbeute bis zu 60 Proc. Uebersteigt die Temperatur bei der Darstellung und Reinigung 60°, so fällt das Ergebnifs erheblich niedriger aus. Kochendes Wasser greift jenes *Chlorid* nicht an. Säuren und Alkalien verwandeln es dagegen in das Amidin zurück. Siedender Alkohol erzeugt mit dem Chloride Carbanilid, Essigäther, Chloräthyl und Kohlensäure, gemäfs der Gleichung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 + 3C_2H_5OH = CO(NHC_6H_5)_2 + CH_3-CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2$. — Aus dem Chloride läfst sich ein *Aether*, $CH_3C\equiv[=NC_6H_4CO_2C_2H_5, -N(C_6H_5)CO_2C_2H_5]$, erhalten, bei dessen Darstellung jede Erwärmung vermieden werden mufs. Man löst Natrium (2 Atome) in Alkohol und fügt nach dem Erkalten allmählich und unter Abkühlung die alkoholische Lösung des Chlorides (1 Mol.) hinzu. Die vom ausfallenden Kochsalze abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum den Aether, welcher nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether harte, glänzende, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 90,5° bildet. Der Körper ist in alkoholischer Lösung auch in der Kälte wenig beständig. — *Aethenyldiphenyldiamin* reagirt mit *Chlorkohlensäureäther* erst bei 60°. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit resultirte eine halbfeste Masse, die neben Carbanilid geringe Mengen eines in Aether löslichen, nicht krystallisirenden Oeles enthielt. — Wässeriges Ammoniak führt in der Hitze sowohl das Chlorid als den Aether wieder in das Amidin über. Alkoholisches Ammoniak wirkt wie reiner Alkohol. Leitet man durch eine Lösung des Chlorides in Benzol trockenes Ammoniakgas, so fällt Chlorammonium aus und es bleibt Aethenyldiphenyldiamin gelöst. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_{14}H_{14}N_2 + 2NH_4Cl + 2HNCO$. Mit Anilin entstehen in der Hitze Aethenyldiphenyldiamin, salzsaures Anilin und Carbanilid. Die Darstellung des *Harnstoffes* und des *Thioharnstoffes* des Aethenyldiphenyldiamins gelang nicht. Das *cyansaure Salz* dieser Base spaltet schon in kalter wässeriger Lösung Kohlensäure und Ammoniak ab. Das (harzige) *Sulfocyanat* ist

zwar beständiger, lagert sich aber nicht in den Sulfoharnstoff um, sondern giebt oberhalb 100° ein übelriechendes Oel. — Beim Erhitzen des obigen Chlorides auf 150° entwickelt sich reichlich Phosgen und es entsteht wahrscheinlich *Aethenylimidobenzanilid*, $CH_3C \equiv [=NC_6H_4-, -NC_6H_5-]=CO$. Letzterer Körper konnte in Folge continuirlicher Abspaltung von Phenylcyanat nicht isolirt werden. Dagegen gelingt die Darstellung desselben, wenn man eine Lösung von Phosgen in Benzol auf überschüssiges *Aethenyldiphenyldiamin* bei 80° einwirken läſst, oder wenn Phosgengas durch eine siedende Lösung des Diamins in Chloroform geleitet wird. Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol; er krystallisirt namentlich aus letzterem in groſsen, glänzenden, bei 118° schmelzenden Tafeln. Die Verbindung ist identisch mit der früher [1]) beschriebenen, welcher damals der Schmelzpunkt 115,5° und die Formel $CO(C_{14}H_{13}N_2)_2$ beigelegt worden war. Oberhalb ihres Schmelzpunktes bräunt sich die Substanz und entwickelt etwas Isonitril. Verdünnte Salzsäure spaltet sie in der Hitze vollkommen, unter Bildung von Anilin und Phenylcyanat, gemäſs der Gleichung $C_{15}H_{12}N_2O + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCO + C_2H_4O_2$. — Aus dem Reactionsproducte von *Benzenyldiphenyldiamin* mit Phosgen lieſs sich keine krystallisirende Substanz isoliren. — Das *Cyananilin*, $(NH=\underset{|}{C}HNC_6H_5)_2$, von Hofmann [2]), welches als *Diphenyloxalamidin* aufgefaſst werden kann, giebt mit Phosphen (Chlorkohlenoxyd) einen krystallinischen Körper. — Eine gesättigte ätherische Lösung des *Aethenyldiphenyldiamins* färbt sich nach Zusatz weniger Tropfen Wasser beim Durchleiten von Cyangas allmählich dunkel. Läſst man die nur weinroth gewordene Flüssigkeit etwa 16 Stunden stehen, so wird sie viel dunkler und es zeigt sich jetzt Geruch nach Blausäure. Bisweilen scheiden sich auch schwarze Krusten ab. Läſst man das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten und wäscht den Rückstand mit kaltem verdünntem Alkohol, so bildet sich ein

---

[1]) JB. 1885, 917. — [2]) JB. f. 1860, 352 (*Amidobenzonitril*); f. 1868, 710, 712; f. 1869, 668.

weifses krystallinisches Pulver, welches sich nach dem Abpres und Trocknen über Schwefelsäure sehr schwer in kaltem Aet und Benzol löst. Beim Erhitzen des Körpers mit Lösungsmitt tritt rasch Verharzung ein. Der mit Alkohol befeuchtete Kör zersetzt sich sogar schon an der Luft. Die Verbindung schmi unter Zersetzung bei 165°, nachdem sie schon bei etwa 12 violett und später braun geworden ist. Die Zusammensetzung en spricht der Formel $C_{16}H_{16}N_4O = CH_3C(=NC_6H_5)N(C_6H_5)C(=NH)C$ $.H_2O$ (?). Näher untersucht wurde der Körper seither nicht. Beim Erhitzen von *Urethan* (7 Thln.) mit Phosgen (1 Thl.) Benzollösung auf 75° in geschlossenem Rohre entstand *Allopha säure-Aethyläther*, $NH_2CONHCO_2C_2H_5$, vom Schmelzpunkt 19 Aehnliche Versuche mit *Alanin* und Phosgen blieben resultatl

E. Lellmann und C. Stickel[1]) haben gefunden, da *aromatische Diamine*, welche die eine Amidogruppe im Kern u die zweite in einer, zur ersten in o-Stellung befindlichen Seite kette (Methyl) enthalten, ebenso wie die gewöhnlichen, nur i Kern substituirten o-Diamine sehr leicht *Amidine* (*Anhydrobase* liefern. — Die Darstellung der einfachsten Verbindungen m Amidogruppen im Kern und in der Seitenkette, nämlich der dr isomeren *Benzylendiamine*[2]), $(NH_2)C_6H_4CH_2NH_2$, gelang nic da die entsprechenden *Mononitrobenzylamine* sich nicht erhalt liefsen. Als die Versuche von Strakosch[3]), welcher Ammoni auf *p-Mononitrobenzylchlorid* reagiren liefs, wiederholt wurde ergaben sich ebenfalls nur die secundäre und die tertiäre Ba Beim Erhitzen von *o-Mononitrobenzylchlorid* mit wässerigem Am moniak in geschlossenem Rohre entstand fast nur das bei 15 schmelzende *o-Trinitrotribenzylamin*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_3N$, neb ganz wenig bei 112° schmelzender Substanz, die wahrscheinlich d secundäre Base (*o-Dinitrodibenzylamin*) war. Das o-Trinitrot benzylamin löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benz und erscheint aus letzterem in langen gelblichen Nadeln. D *Salze* mit Säuren werden leicht durch Wasser zersetzt. — De

---

[1]) Ber. 1886, 1604. — [2]) *Benzylen* oder *Benzylenrest* nennt Lellma den Atomcomplex $-C_6H_4CH_2-$. — [3]) JB. f. 1873, 710.

gleichen mifslang der Versuch, aus p-Nitrobenzylchlorid und Acetamid das *p-Nitrobenzylacetamid* zu erhalten, aus welchem durch Verseifung p-Nitrobenzylamin hätte gewonnen werden können. Jene beiden Körper lieferten statt dessen beim Erhitzen unter Druck den aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 78° krystallisirenden *Essigsäure-p-Nitrobenzyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}-CH_2(OC_2H_3O)_{[4]}$. Zusatz von Chlorzink änderte nicht den Verlauf des Processes. — Dieselben haben nun einige Derivate des *o-Benzylendiamins*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[2]}$, dargestellt und dabei, wie oben gesagt, gefunden, dafs es gleichgültig ist, ob die zwei in o-Position zu einander sich befindenden Amidogruppen beide im Kerne enthalten sind, oder ob eine derselben in einer Seitenkette steht. Die bezüglichen Untersuchungen waren die folgenden: *o-Mononitrobenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}(CH_2NHC_6H_5)_{[2]}$, wurde durch Lösen von 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin in Alkohol und zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade neben etwas o-Dinitrodibenzylanilin gewonnen. Zur Reindarstellung der beiden Körper verjagt man den Alkohol, behandelt zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure und versetzt mit mäfsig starker Salzsäure. Die zu einem grauen Krystallbrei erstarrte Masse löste sich in kochender verdünnter Salzsäure fast vollständig, unter alleiniger Hinterlassung des o-Dinitrodibenzylanilins als gelbes Pulver. Aus der erkalteten Lösung schied sich das *salzsaure* o-Nitrobenzylanilin, $C_{13}H_{12}N_2O_2 . HCl . 3H_2O$, in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Viel Wasser dissociirt das Salz. Das *Chloroplatinat* krystallisirt schön. Das *Sulfat* bildet zu Büscheln vereinigte glänzende Nadeln, welche wasserhaltig sind und durch Wasser gleichfalls zerlegt werden. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich das freie o-Nitrobenzylanilin ab, welches aus Alkohol in schönen, rothgelben, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 44° krystallisirt. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther. Die längere Zeit in verschlossenem Gefäfse aufbewahrten Krystalle verlieren bei Berührung allmählich ihren Glanz und werden trübe, wonach sie erst bei 57° schmelzen.

Nach dem Wiedererstarren schmilzt das zunächst bei 44° schme
zende Product gleichfalls erst bei 57°. Bei späteren Darstellung
resultirte unter verschiedenen Bedingungen nie mehr die labil
bei 44° schmelzende allotrope Modification der Base, sonde
stets die stabile vom Schmelzpunkt 57°. Letztere bildet brau
stark glänzende Prismen. Das chemische Verhalten der beid
Modificationen war das nämliche. Nach C. Klein sind die trü
gewordenen Krystalle der anfangs bei 44°, zur Zeit der Unte
suchung bei 57° schmelzenden Form der Verbindung monokli
Das Axenverhältniſs ist $\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8585 : 1 : 1{,}1587$, $\beta = 8$
42′ 52″. Die beobachteten Formen sind $\infty P(110)$ und $P \grave{\infty}(01$
Die Krystalle sind zum Theil säulenförmig nach ersterer For
zum Theil nach der zweiten gestreckt. Eine deutliche Spaltung
richtung war nicht vorhanden. Die von Anfang an bei 5
schmelzenden, durchsichtigen, braunrothen Krystalle der stabil
Modification gehören dem triklinen Systeme an. $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c}$ i
$= 1{,}6764 : 1 : ?$, $A = 108^0\ 10'$, $B = 134^0\ 06'$ und $C = 88^0\ 5$
$\alpha = 117^0\ 00'$, $\beta = 137^0\ 40'\ 06''$ und $\gamma = 69^0\ 38'\ 44''$. Die b
obachteten Formen sind $\infty P \bar{\infty}(100)$, $OP(001)$, $\infty P \breve{\infty}(010)$ u
$\infty ,'P(1\bar{1}0)$. Die Krystalle sind tafelförmig nach der erst
Form. Eine deutliche Spaltbarkeit fehlt. Das oben erwähnte, bei
Lösen des rohen o-Nitrobenzylanilins in Salzsäure zurückbleiben
gelbe pulverige *o-Dinitrodibenzylanilin*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2NC_6H$
erscheint aus Eisessig in grünlichgelben, bei 206° schmelzend
Nadeln, welche von keinem der sonstigen Lösungsmittel a
genommen werden. — Durch zweistündiges Erhitzen m
Benzoësäureanhydrid auf 120° in geschlossenem Rohre ge
das *o-Mononitrobenzylanilin* in *Benzoyl-o-nitrobenzylanil*
$C_6H_4(NO_2)CH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$, über. Zur Reingewinnu
des letzteren wurde das Rohproduct in Chloroform gelöst, d
überschüssige Benzoësäure durch Schütteln mit Soda u
Natronlauge entfernt, sodann mit Salzsäure und Wasser g
nachgewaschen und das Chloroform verdunsten lassen. D
hinterbleibenden Krystalle behandelte man mit Alkohol, um b
gemischtes Harz zu entfernen. Sie lösen sich leicht in Chlorofor

schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn und schmelzen bei 101°. — Als die vorige Substanz in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure und Zinn drei Stunden lang erwärmt wurde, schied sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln das *Zinndoppelsalz* des *Phenylbenzylenbenzenylamidins*, $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-N(C_6H_5)-CH_2-]$, aus. Die aus diesem Salze durch Schwefelammonium abgeschiedene freie Base stellte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether feine, weifse, bei 114,5° schmelzende Nadeln vor. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Die Base ist aus anfangs entstandenem *Benzoyl-o-amidobenzylanilin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$, durch innere Anhydridbildung hervorgegangen. Ihr durch Kochen mit mäfsig starker Salzsäure entstehendes *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{16}N_2.HCl$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln. — Erhitzt man *o-Mononitrobenzylchlorid* (1 Thl.) mit *p-Toluidin* (4 Thle.) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, befreit das nach dem Erkalten erstarrte Product durch Essigsäure vom Ueberschusse des Toluidins und krystallisirt aus Alkohol um, so resultirt *o-Mononitrobenzyl-p-toluidin*, $C_6H_4(NO_2)CH_2NHC_6H_4CH_3$, in nahezu theoretischer Ausbeute. Dasselbe schmilzt bei 72°, stellt derbe gelbe Krystalle vor und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Die farblosen *Salze* mit Säuren werden durch viel Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$, krystallisirt in Nadeln. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich; das *Sulfat* bildet dünne glänzende Blättchen. Neben der secundären Base entstand in geringer Menge ein höher schmelzendes Product, wahrscheinlich *o-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*. Durch dreistündiges Erhitzen der secundären Base mit 1 Mol. Acetanhydrid auf 130° wird *Acetyl-o-nitrobenzyl-p-toluidin*, $C_6H_4(NO_2)CH_2N(C_7H_7)COCH_3$, gebildet. Wenn man den Röhreninhalt in Chloroform löst, die Essigsäure durch Sodalösung entfernt und das Chloroform verdunstet, so hinterbleibt das Acetylderivat als zähe, gelbliche, allmählich erstarrende Masse. Nach wiederholtem Krystallisiren aus Chloroform und Aether bildet es derbe, bei 65° schmelzende Krystalle. — Dieser Körper ergiebt bei der Reduction in Eis-

essiglösung mit Salzsäure und Zinn das *p-Tolylbenzylenäthenylamidin*, $C_6H_4=[-N=C(CH_3)-N(C_7H_7)-CH_2-]$. Letzteres wurde durch Wasser ausgefällt, aus Chloroform und Aether krystallisirt, wonach es feine, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 79° bildete. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Schliefslich untersuchten Dieselben noch das Verhalten des *o-Mononitrobenzylchlorids* bei 100° gegen das Vierfache der berechneten Menge einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure. Es erfolgte rasch eine stürmische Reaction, welche durch Abkühlen gemäfsigt wurde. Nach dem Erkalten fällte Wasser ein orangegelbes amorphes Zinndoppelsalz, aus welchem nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure die freie Amidinbase, $C_6H_4=[-NH-CH_2-]$ (*Benzylenimid*), sich als graugelbes, in Chloroform und Eisessig lösliches Pulver abscheiden liefs. Weder die Base noch auch ihre *Salze* konnten seither krystallisirt erhalten werden. Die salzsaure Lösung ist dunkelweinroth gefärbt und fluorescirt. Das rothgelbe *Chlorhydrat* löst sich leichter in kalter Salzsäure als in heifser. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$, ist rothbraun, amorph. — *p-Mononitrobenzylchlorid* ergab bei gleicher Behandlung ein ganz ähnliches Product, letzteres ein *Chlorhydrat*, $C_6H_4=[-NH-CH_2-].HCl$, und ein unlösliches, rothbraunes, pulveriges *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$. Auch die Base (*Benzylenimid*) dieser Salze krystallisirte nicht.

T. Sandmeyer[1]) studirte die Einwirkung von *Imidokohlensäureäther*[2]), $HN=C(OC_2H_5)_2$, auf *aromatische Orthoamidoverbindungen*. — 1,3 g *o-Toluylendiamin* (1 Mol.) wurden mit 2 g seines Chlorhydrates (1 Mol.) in 20 g Wasser gelöst und 2,5 g Imidokohlensäureäther (2 Mol.) hinzugefügt. Es schied sich unter Wärmeentbindung fast sofort ein dunkles Oel ab, das bald krystallinisch erstarrte. Aus der erkalteten Lösung desselben in warmer verdünnter Natronlauge wurde *Aethoxymethenyltoluylendiamin*, $C_7H_6\equiv[-NH-, -N=]\equiv C(OC_2H_5)$, durch Einleiten von Kohlensäure bis zur beginnenden Fällung und völliges Sättigen

---

[1]) Ber. 1886, 2650. — [2]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe.

s Filtrates mit Kohlensäure erhalten. Die einige Male aus rdünntem Alkohol umkrystallisirte Base bildete kurze, gelbhe, bei 163° schmelzende, kaum in kaltem, schwer in heifsem asser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether sliche Nädelchen. Die *Salze* mit Säuren sind in Wasser sehr icht löslich. Auch Alkalilaugen nehmen den Körper in hwacher Wärme leicht und unverändert auf. — Durch etwa dreiündiges Erhitzen mit starker Salzsäure in geschlossenem Rohre af 140° geht die vorige Substanz in *Oxymethenyltoluylendiamin*, $_7H_6=[-NH-,-N=]\equiv C(OH)$, über. Man wäscht das krystallirte Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt es aus siedenm verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen, sehr kleinen, bei 90° schmelzenden Nädelchen lösen sich schwer in kochendem Vasser, leicht in heifsem Alkohol und kaum in Aether. Aus der uflösung in concentrirter Salzsäure krystallisirt das *Chlorhydrat* kurzen Prismen, die bei Zusatz von Wasser die Salzsäure bgeben. Die *Natriumverbindung* ist leicht in Wasser, schwer n starker Natronlauge löslich. Das Oxymethenyltoluylendiamin wird auch durch vorsichtiges Schmelzen gleichmolekularer Mengen on *o-Toluylendiamin* und *Harnstoff* unter Ammoniakabspaltung rhalten. — Um das zur Darstellung von Aethoxymethenylphenylendiamin erforderliche *o-Phenylendiamin* zu bereiten, wurden 30 g des Chlorhydrates des aus p-Bromacetanilid leicht zu gewinnenden *o-Amido-p-bromanilins* ($NH_2:NH_2:Br=1:2:4$) mit 40 g Aeznatron, 30 g Zinkstaub und 200 ccm Wasser etwa 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten zog Er mit alkoholhaltigem Aether aus, verdunstete die Auszüge und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um. — Durch Vermischen einer Lösung von 2 g o-Phenylendiamin und 3 g seines Chlorhydrates in 40 ccm Wasser mit 5 g Imidokohlensäureäther und Reinigung in der oben für das Homologe angegebenen Weise ergab sich *Aethoxymethenylphenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH-, -N=]$ $C(OC_2H_5)$, welches schwach röthliche, silberglänzende, bei 160° hmelzende Blätter vorstellt und sich im Uebrigen wie das ige Homologe verhält. Die *Salze* mit Säuren sind leicht lös. Aus einer Lösung des Körpers in überschüssiger Natron-

lauge scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* al
krystallinisch erstarrendes Oel ab. Beim Erhitzen mit concen
trirter Salzsäure im geschlossenen Gefäfse wird *Oxymetheny*
phenylendiamin, $C_6H_4=[-NH-, -N=]\equiv C(OH)$, erzeugt. Dies
erscheint aus heifsem Wasser in kleinen, bei 305° schmelzende
weifsen, glänzenden Blättchen von den Löslichkeitsverhältniss
des Homologen. Der Körper ist identisch mit dem *o-Phenyle*
harnstoff von Rudolph[1]). Die Substanz löst sich leicht i
schwach erwärmter concentrirter Salzsäure und scheidet si
daraus als *Chlorhydrat* in langen, feinen Nadeln aus. Wass
zerlegt dieses Salz. Aus der Lösung in verdünnter Natronlaug
scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* aus. D
Körper kann auch direct aus *o-Phenylendiamin* und *Harnsto*
erhalten werden. — Als 6 g *salzsaures o-Amidophenol* allmählic
in 5 g Imidokohlensäureäther eingetragen wurden, trat ein
starke Selbsterhitzung ein. Das Reactionsproduct wurde m
Wasserdampf behandelt, das übergehende Oel nach Zusatz vo
wenig Natronlauge nochmals mit Dampf destillirt, sodann m
Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand getrockn
und fractionirt destillirt. Das als Hauptproduct bei 225 bis 23
übergehende *Aethoxymethenylamidophenol*, $C_6H_4=[-O-, -N=$
$\equiv C(OC_2H_5)$, war ein farbloses, eigenthümlich riechendes, brenne
schmeckendes Oel. Es ist in Alkalien unlöslich und gegen s
ziemlich beständig. Bei schwachem Erwärmen mit 1 Vol. co
centrirter Salzsäure entsteht *Oxymethenylamidophenol*, C_6H_4
$[-O-, -N=]\equiv C(OH)$. Dieses erscheint aus Wasser, welches
ziemlich leicht löst, in röthlichen, bei 137° schmelzenden Prisme
Der Körper ist identisch mit dem *o-Oxycarbamidophenol* v
Kalckhoff[2]) und dem *Oxycarbanil* von Groenvik[3]).
läfst sich am einfachsten durch Zusammenschmelzen von sal
sauren o-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören d
starken Entwickelung von Ammoniak gewinnen. Sandmey
hält auch die von G. Bender[4]) als *Anhydro-o-amidophenylkohl*

[1]) JB. f. 1879, 416. — [2]) JB. f. 1883, 910. — [3]) JB. f. 1876, 747.
[4]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther.)

säure beschriebene Verbindung für identisch mit der vorliegenden. Die aus heifser verdünnter Salzsäure durch langsames Abkühlen erhaltenen glänzenden platten Nadeln bis Blätter des Körpers verlieren schon in der Mutterlauge nach einiger Zeit ihren Glanz, werden weifs und zerfallen in kleine Nädelchen. — Beim Mischen von 6 g *salzsaurer Anthranilsäure* (*o-Amidobenzoësäure*) mit 4 g Imidokohlensäureäther erfolgte eine beträchtliche Selbsterhitzung. Der entstandene dicke Brei wurde mit heifsem Wasser gewaschen, abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart *Aethoxymethenyldianthranilsäure* (*Aethoxymethenyldiamidobenzoësäure*) $(C_2H_5O)C\equiv[=NC_6H_4(COOH), -NHC_6H_4(COOH)]$, in weifsen, matten, mikroskropischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 223°. Die Substanz löst sich kaum in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und heifsem Alkohol. Basische Eigenschaften besitzt sie nicht. Auch von concentrirter Salzsäure wird sie nicht, wohl aber leicht von Ammoniak und unter Zersetzung von Natronlauge aufgenommen. Das *Ammoniumsalz* liefs sich nicht isoliren, da die Lösung beim Verdampfen dissociirte. Das aus wässeriger Lösung gefällte *Silbersalz*, $C_{17}H_{15}O_5N_2Ag$, war dicht und weifs. Aus der Zusammensetzung dieses Salzes folgert Sandmeyer für die Säure die Formel $(C_2H_5O)C\equiv[-NHC_6H_4(COOH), =\overset{v}{N}\equiv(-H, -C_6H_4COO-)]$.

A. Zega und K. Buch[1]) studirten die Einwirkung von *Anilin* auf *Orcin*. Als Orcin (1 Thl.) mit Anilin (2 Thln.) und wasserfreiem Chlorcalcium (1 Thl.) 8 Stunden in geschlossenem Rohre auf 260 bis 270° erhitzt und das erhaltene zähflüssige, rothbraune bis schwarzrothe Oel fractionirt destillirt wurde, ging bei 330 bis 370° das Hauptproduct als orangerothe Flüssigkeit über, die rasch nachdunkelte und zähflüssiger wurde. Die Hauptmasse des Destillates bestand aus *Phenyl-m-oxytolylamin*, $C_7H_6(OH)-NH-C_6H_5$. Um letzteres rein zu gewinnen, behandelt man mit Wasserdampf, wobei der dunkle Vorlauf besonders aufgefangen wurde. Aus dem nachfolgenden milchigen Destillate setzten

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 538.

sich langsam farblose, glänzende, breite Nadeln vom Schm
punkt 79° ab. Durch Lösen der Base in warmem Benzol
Versetzen der hellrothbraunen Lösung mit Petroleumäther
lange sich noch rothes Oel abschied, und Erkaltenlassen
Filtrates ergaben sich büschelig gruppirte, glänzendweisse Na
vom Schmelzpunkt 79° und vom Siedepunkt 345° (unzers
Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol nehmen sie in
Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht auf. Kalter Petrole
äther löst sie schwer, heifser dagegen reichlich. Auch siede
Wasser nimmt ziemlich viel davon auf. Die farblose Lösun
concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure gelb gef
Das Phenyl-m-oxytolylamin ist in verdünnten warmen Al
laugen leicht löslich und liefert damit krystallisirende, an der
sehr rasch dunkel werdende Verbindungen. Die Lösungen
letzteren geben mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsau
Mangan, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kupfer u
Quecksilberchlorid weifse, hellröthliche, schwarze, graue resp. g
Niederschläge. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt beim
leiten von trockenem Salzsäuregas in die Benzollösung des Phe
m-oxytolylamins in feinen weifsen Fädchen aus, die langsa
ein weifses krystallinisches Pulver übergehen. Das Salz
beim Aufbewahren zuerst bläulich und dann grau. Wasser
setzt es sofort. Das *Acetyl-* und *Benzoylderivat* des Phe
m-oxytolylamins konnten nicht isolirt werden. Ebensowenig
lang die Aethylirung des letzteren. Wenn man ein Gemisch
Base mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre zur schwa
Rothgluth erhitzt und die Dämpfe über rothglühenden Zinks
destillirt, das ölige Destillat mit verdünnter Natronlauge
kocht, mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether
zieht und den Verdunstungsrückstand des letzteren fractio
so geht bei 300 bis 305° *Phenyl-m-tolylamin*, C_7H_7-NH-C
als röthliches Oel über. Letzteres setzte bei längerem St
warzenartige Gebilde aus feinen Nadeln ab. Die Lösung in
centrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure int
grün gefärbt. — *Diphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6(NHC_6$
entsteht durch 20stündiges Erhitzen von Orcin mit 4

nilin sowie 2 Thln. einer Mischung von Chlorzink (1 Thl.) und hlorcalcium (3 Thln.) auf 220°. Das Reactionsproduct wurde nit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen, der schwarze, grobkörnige Rückstand wiederholt auf dem Wasserbade mit Natronlauge, sodann mit etwas kaltem Eisessig ausgezogen und schliefslich aus heifsem Eisessig krystallisirt. Die so resultirenden weifsen Nadeln schmolzen bei 105°, lösten sich mäfsig leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht in den heifsen Flüssigkeiten. Aus Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol-Petroleumäther erscheint das Diphenyl-m-toluylendiamin in faden- bis schnurartigen Gebilden. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure blauviolett gefärbt. Nitrite erzeugen eine violette, nach einiger Zeit in ein sehr schönes Blauviolett übergehende Färbung. Die Ausbeute an Diphenyl-m-toluylendiamin betrug 30 bis 35 Proc. der theoretischen. Dieselbe wurde noch viel geringer, als an Stelle des Gemisches von Chlorcalcium und Chlorzink nur letzteres Salz als Condensationsmittel angewandt wurde. Durch Kochen des Diamins mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium, Auskochen des Productes mit Wasser und Sodalösung, sowie Lösen des gelbbraunen Rückstandes in kochendem Benzol, vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther, um eine dunkle, flockige Masse abzuscheiden, und starkes Eindampfen des hellgelben Filtrates erhielten Sie *Diacetyldiphenyl - m - toluylendiamin*, $C_7H_6[N(C_6H_5, C_2H_3O)]_2$, in farblosen, bei 160° schmelzenden Nädelchen. Aus einer alkoholischen Lösung wird der Körper durch Wasser in kleinen rhomboëderähnlichen Krystallen abgeschieden. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol mäfsig leicht in der Kälte, leicht in der Wärme, in Petroleumäther sehr schwer. Benzoylchlorid reagirt auf das Diamin rasch in der Wärme. Das analog dem Acetylderivat abgeschiedene *Dibenzoyldiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6 = [N(C_7H_5O, C_6H_5)]_2$, bildet kleine, flache, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Es gleicht ersterem in seinen Löslichkeitsverhältnissen. Versetzt man die Lösung des Diamins in Eisessig mit einer Lösung der berechneten Menge salpetrigsauren

Natriums in wenig Wasser, giefst die tiefblutrothe Lösung in viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aceton und krystallisirt den orangegelben Rückstand aus heifsem Alkohol oder Benzol um, so ergiebt sich *Dinitrosodiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6=[N(C_6H_5, NO)]_2$, in gelben Nadeln, die bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schwarzvioletter Farbe. Durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenyl-m-toluylendiamin mit Jodmethyl und Aetzkali auf 140 bis 150°, Ausziehen des Rohrinhaltes mit warmem Wasser und mit Natronlauge, sowie Lösen des hinterbliebenen zähen dunklen Oeles in Benzol, Fällen dunkel gefärbter Verunreinigungen mit Petroleumäther und Verdampfen des Filtrates entstand zunächst ein rothbraunes Oel. Dasselbe ging im Wasserstoffstrome bei etwa 400° als röthlichgelbe Flüssigkeit über, die allmählich krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde mit warmem Petroleumäther ausgezogen und die aus der Lösung anschiefsende Krystallisation aus heifsem Eisessig umkrystallisirt, wodurch sich das *Dimethyldiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6=[N(C_6H_5, CH_3)]_2$, in kleinen weifsen, bei 124° schmelzenden, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den heifsen Flüssigkeiten löslichen Plättchen bildete.

V. Merz und C. Ris[1]) haben aus *o-* und *p-Mononitrophenol* durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak *o-* und *p-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2, NH_2)$, erhalten. — Auf Grund vielfach abgeänderter Versuche ergab sich folgende Methode als am geeignetsten zur Ueberführung des *o-Mononitrophenols* in *o-Mononitroanilin* (Schmelzpunkt 71°). 3 bis 12 g o-Nitrophenol werden mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak 16 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Bei 190° entsteht viel kohlenartige Substanz und bei 140 bis 150° bleibt viel Nitrophenol unverändert. Auch durch wesentliche Steigerung der Nitrophenolmenge werden bei Anwendung von 20 ccm Ammoniak die relativen Ausbeuten an Nitroanilin herabgesetzt, indem eine viel stärkere Verkohlung eintritt. Auf 6 g Nitrophenol erwiesen sich 20 ccm 26 procentiges Ammoniak

[1]) Ber. 1886, 1749.

ls noch ausreichend, dagegen auf 3 g Nitrophenol 20 ccm 7 procentiges Ammoniak nicht mehr. Zur Gewinnung des bei diesem Verfahren gebildeten o-Nitroanilins in nahezu reinem Zustande zieht man das ammoniakalische Reactionsproduct wiederholt direct mit Aether aus, welcher nur Spuren o-Nitrophenol löst. Es gelang nicht, durch Erhitzen im offenen Gefäfse in einem Strome trockenen Ammoniaks das mit Kieselguhr gemischte o-Nitrophenol in o-Nitranilin zu verwandeln. Dagegen entstand dabei ein scharlachrothes, blätterig-krystallinisches *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(NO_2)ONH_4$, des o-Nitrophenols, welches sehr veränderlich ist und das Ammoniak schon an der Luft und in Berührung mit Wasser verliert. Auch die Behandlung des o-Nitrophenols mit Ammoniakgas in siedender Cumollösung führte nicht zum Ziele, indem die grofse Flüchtigkeit des Nitrophenols resp. seines Ammoniumsalzes hinderlich wirkte. Bei der oben beschriebenen Methode zur Ueberführung des o-Nitrophenols in o-Nitranilin lassen sich zwar eiserne, nicht aber kupferne Gefäfse (Autoclaven) und noch weniger solche aus Zink benutzen. — Bei 16 stündigem Erhitzen von 3 g *p-Nitrophenol* mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 140 bis 150° erfolgte keine Einwirkung. Als die Temperatur auf 160 bis 170° gesteigert wurde, ergab sich wenig schwarzes Pulver neben *p-Mononitroanilin* (Schmelzpunkt 145°), welches sich auch hier durch Ausziehen mit Aether isoliren liefs. Die Ausbeute betrug aber nur 17 Proc. vom Gewichte des Nitrophenols. Steigern der Temperatur auf 190 bis 200° veranlafste zwar eine verstärkte Verkohlung, aber es resultirten 57 Proc. an Nitranilin. Nitrophenol war nicht mehr vorhanden. Ziemlich gleich (58 Proc.) war das Resultat bei 16 stündigem Erhitzen von 6 g p-Nitrophenol mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 190 bis 200°. — *o-* und *p-Mononitrophenol* reagiren leicht mit *Phenylhydrazin* unter starker Gasentwickelung und Bildung farbloser, krystallisirter Verbindungen.

T. B. Osborn und W. G. Mixter[1]) haben *p-Formonitroanilid* dargestellt, indem Sie langsam Formanilid in rothe

[1]) Am. Chem. J. 8, 346.

rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 eintrugen, wel durch eine Kältemischung aus Schnee und Salz unter — 10° halten wurde, sodann in kaltes Wasser gossen und den Nied schlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirten. Das p-Form nitroanilid, $C_6H_4(NO_2)NHCOH$, löst sich schwer in heifs Wasser und erscheint daraus beim Erkalten in bräunlichroth bei 192 bis 194° schmelzenden Krystallen, während die a absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle bei 187° schmelzen. S verdünnte Schwefelsäure und Kalilauge verseifen den Kör in der Hitze leicht, unter Erzeugung von p-Nitroanilin. Reduction des p-Formonitroanilides führte nicht zu isolirba Producten.

J. O. Dyer und W. E. Mixter[1]) stellten *Halogenderiv* des *Oxanilides* dar. — Als Chlorgas in eine siedende Lösung Oxanilid in Eisessig geleitet wurde, fiel in kleinen Blättchen Product von der Zusammensetzung des *Trichloroxanilides* Bei raschem weiterem Einleiten von Chlor gingen jene Blättc in eine Masse aus feinen weifsen Fasern von *m-p-Tetrach oxanilid*, $[-CONH_{[1]}C_6H_3Cl_{2[2,4]}]_2$, über. Dieses löst sich leicht kochendem Anilin, schwer in siedendem absolutem Alko Chloroform, Benzol und Eisessig. Heifse alkoholische Kalila nimmt es auf und verseift es langsam. — Wird eine siede Lösung von Oxanilid mit überschüssigem Brom versetzt, fällt bald in kleinen Krystallen reichlich *p-Dibromoxani* $[-CONH_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}]_2$, aus. Die Ausbeute ist nahezu die th retische. Der Körper wird durch kochende, concentrirte, alko lische Kalilauge in p-Bromanilin übergeführt. p-Dibromoxan löst sich in kochendem Anilin, fast nicht in siedendem absolu Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Es schmilzt oberh 300°. — In einer Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm sieden Eisessig erzeugten 24 g Jod keine Veränderung. Auf Zusatz 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 erfolgte eine hef Reaction und es schied sich *p-Dijodoxanilid* aus. Dies durch kochende alkoholische Kalilösung in p-Jodanilin ü

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 349.

Der Körper löst sich reichlich in heifsem Anilin und sich daraus ungefärbt aus. Heifser, absoluter Alkohol, rm, Eisessig und Benzol nehmen ihn nur schwer auf. er Temperatur zersetzt sich die Substanz, ohne vorher elzen. — 5 g *Oxanilid* lösten sich in einer Auflösung von kali in 200 ccm kochendem Alkohol fast vollständig auf. hher schieden sich kleine glänzende Krystalle aus, die f Minuten langem Kochen und nach dem Erkalten mit lkohol und heifsem Wasser gewaschen wurden. Sie er-ich als *Kaliumoxanilat*, $(CO_2K)CONHC_6H_5$ (*oxanilsaures* . Letzteres wurde mit Hülfe von Chlorbaryum in wässe-sung in das schwerer lösliche *Baryumoxanilat* über-welches aus heifser Lösung auskrystallisirte. Wird mit concentrirterer Kalilauge (oder mit der obigen Zeit) gekocht, so wird es völlig in Oxalsäure und Anilin elt. Auch die *Halogenderivate* des Oxanilides werden Kalilösung zunächst in Derivate der *Oxanilsäure*, $)CONHC_6H_5$, verwandelt. — Wenn das *m-p-Tetrachlorox-* g) in kochendem Alkohol (125 ccm) gelöst und mit einer von Aetzkali (5 g) in Wasser gekocht wird (zehn Minuten), det sich, namentlich nach dem Erkalten, *Kalium-m-di-nilat* (*m-dichloroxanilsaures Kalium*) in weifsen, haar-adeln aus. Aus einer wässerigen Lösung dieses Salzes fällt e die freie *m-Dichloroxanilsäure*, $(COOH)CONHC_6H_3Cl_2$. scheint aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung beim n in Fasern vom Schmelzpunkt 122°, die sich bei 130° zersetzen. Sie löst sich bei 25° in 808 Thln. Wasser, n Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Kalilauge ie m-Dichloranilin (Schmelzpunkt 63°). Silbernitrat be-einer warmen wässerigen Lösung der Säure einen weifsen, n Niederschlag, der sich in der Siedehitze auflöst und in te wieder ausfällt. Chlorbaryum erzeugt eine in heifsem lösliche Fällung. — Durch Lösen von *p-Dibromoxanilid* er, verdünnter, alkoholischer Kalilauge und kurzes Kochen *p-monobromoxanilsaures Kalium*, $(COOK)CONHC_6H_4Br$, tallen. Die durch Salzsäure ausgefällte *p-Monobrom-*

oxanilsäure, $(CO_2H)CONHC_6H_4Br$, löst sich in absolutem Alko
und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in heifs
Wasser, aus welchem letzteren sie beim Erkalten in Fasern
scheint. 1 Thl. der Säure wird bei 25° von 515 Thln. Was
aufgenommen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 19
und wird durch Erhitzen mit Kalilauge in p-Monobromanil
verwandelt. Das *Kaliumsalz* erscheint aus heifsem Wasser bei
Erkalten in kleinen Blättern, welche nach S. L. Penfield mon
klin sind und die einfache Combination von Prisma und Bas
vorstellen. Sie sind parallel der Basis tafelförmig. Die Wink
waren $(110):(1\bar{1}0) = 97^{0}27'$ und $(001):110 =$ etwa 83^{0}. Hiera
ergiebt sich $a : b : c = 1{,}158 : 1 : ?$ und $\beta = 79^{0}21'$. Die Spa
tungsrichtung war parallel der Basis. Als Ebene der optisch
Axen ergab sich das Klinopinakoïd. Das *Calciumsalz*, $(BrC_6H_4NHC$
$-CO_2)_2Ca$, ist ein weifser, schwer in heifsem Wasser löslich
nicht krystallisirender Niederschlag. Das *Silbersalz*, BrC_6H_4NHC
$-CO_2Ag$, löst sich unter theilweiser Zersetzung in heifsem Wass
Das *Barymsalz*, $(BrC_6H_4NHCO-CO_2)_2Ba$, ist in heifsem Wass
schwer löslich und erscheint daraus in kleinen Krystallen. –
Durch Versetzen von 5,24 g *p-Dijodoxanilid* mit 100 ccm koche
dem Alkohol und einer wässerigen Lösung von 5 g Aetzka
entstand rasch eine klare Lösung, welche nach fünf Minut
währendem Kochen beim Abkühlen *p-monojodoxanilsaures Kali*
abschied. Aus wenig siedendem Wasser krystallisirte das Sa
in kleinen Blättern. Die durch Salzsäure abgeschiedene fre
p-Monojodoxanilsäure schmilzt bei 197 bis 200° unter Zersetzun
Heifse Kalilauge verwandelt sie in p-Jodanilin. Die Säure e
scheint aus heifsem Wasser beim Erkalten in langen Fase
1385 Thle. Wasser von 25° lösen 1 Thl. der Säure. Alkoh
und Aether nehmen letztere leicht auf. Chlorbaryum und Silbe
nitrat erzeugen in heifsen Lösungen der Säure Niederschläge.

Die von L. M. Norton[1]) mitgetheilten Untersuchungen v
F. L. Bardwell über die Einwirkung von *Isobuttersäure* a
Anilin (*Isobutyranilid*) sind auch an anderer Stelle[2]) erschien

---

[1]) JB. f. 1885, 866. — [2]) Chem. News 54, 8.

E. Lippmann und F. Fleifsner[1]) studirten die Einwir-
; von *Cyankalium* auf das *asymmetrische Dinitroanilin*
, : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). Letzteres wurde nach dem Ver-
n von Rudnew[2]) dargestellt; es bildete gelbe, bei 180°
ielzende, monokline Krystalle. — Als eine auf 60° erhitzte
ng dieses Dinitroanilins (1 Mol.) langsam mit einer eben-
ien Lösung von Cyankalium (1 Mol.) versetzt wurde, gerieth
Flüssigkeit ins Kochen, wurde unter Entwickelung von Am-
iak braunroth und liefs nach längerem Stehen in der Kälte
unreine *Kaliumsalz* des Dinitroamidophenols ausfallen. Dieses
ergab, nach dem Waschen mit Alkohol, durch Zerlegen in
eriger Lösung mit Salzsäure das freie *Dinitroamidophenol*,
$(NO_2)_2(NH_2)(OH)$. Letzteres stellt nach dem Absaugen auf
platten und dem Umkrystallisiren aus Chloroform metallisch
zende, braunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 225° vor.
elben zeigen schönen Flächenschimmer, lösen sich sehr schwer
Vasser und Chloroform, leichter in Alkohol und Aether. Die
tens gelben *Salze* verpuffen beim Erhitzen. Das *Baryumsalz*
$_8N_6O_{10}Ba$, fällt aus wässeriger Flüssigkeit in gelben, seide-
zenden, asbestähnlichen Nadeln nieder, die in kaltem Wasser
er löslich sind. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4N_3O_5K$, resultirt aus
alkoholischen Lösung des obigen Phenols auf Zusatz von
iolischer Kalilauge in Gestalt eines gelbrothen, aus Weingeist
tallisirbaren Niederschlages. Das *Calciumsalz* ist gelb und
edendem Wasser unlöslich. Das rothbraune *Quecksilbersalz*
ı kaltem Wasser schwer löslich. Das frisch gefällte *Silber-*
ist hellroth, wird jedoch beim Erhitzen mit Wasser braunroth
krystallinisch. Es enthält Krystallwasser und verpufft bei
Beim Kochen der alkalischen Lösung des Dinitroamido-
ols entweicht Ammoniak und es resultirt glatt ein *Dinitro-*
cin. Letzteres wurde durch Verdampfen der Flüssigkeit,
uern mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus
er rein gewonnen (Schmelzpunkt 145°). Es lag das Dinitro-
cin (OH : OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6) von Benedikt

[1]) Monatsh. Chem. 7, 95. — [2]) JB. f. 1871, 708.

und v. Hübl[1]) vor. Jenes *Dinitroamidophenol* mufs also Constitution (OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6) besitzen. *Pikraminsäure* (OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) verh sich beim Kochen mit Alkalien indifferent, lieferte aber be Erhitzen mit letzteren auf 170° unter Druck Ammoniak. scheint hierbei die Stellung der Amidogruppe von Bedeutu zu sein.

C. L. Jackson und A. M. Comey[2]) studirten die Einw kung des *Fluorsiliciums* auf *aromatische Basen.* — Durch Ueb leiten von Fluorsilicium über Anilin[3]) entsteht *Anilinfluorsi cium*, $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$, welches durch Sublimation gerein werden kann. Dasselbe bildet ein weifses, krystallinisches Pul welches sublimirt, ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht Aether, Benzol und Ligroïn und giebt mit Wasser oder Alko *kieselfluorwasserstoffsaures Anilin.* Aethylbromid wirkt darauf gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erzeugt aber in geschlossen Rohre bei Wasserbadwärme viel bromwasserstoffsaures Anilin u ein noch unbekanntes *Product.* — Auch *o-* und *p-Toluidin* ge mit Fluorsilicium der obigen analoge *Doppelverbindungen.* — Diphenylamin* und *Dibenzylamin* scheint die Reaction in ande Weise zu verlaufen. — *Dimethylanilin* und *Chinolin* reagi selbst bei ihren Siedetemperaturen nicht auf Fluorsilicium.

L. Levy[4]) machte Mittheilungen über das Verhalten *Anilins* und seiner *Homologen* gegen Phosphorsäure. Die Unt suchungen haben zu einem sehr einfachen Verfahren der A scheidung des *p-Toluidins* aus Gemischen von o- und p-Toluid (*technisches Toluidin*) geführt. Anilin bildet mit jener Sä kein primäres, sondern nur secundäres und tertiäres Salz. Be Zusammenbringen von 1 Mol. der Base mit 1 Mol. der Sä bleibt die Hälfte der letzteren unverbunden und es entst *secundäres phosphorsaures Anilin*, $(C_6H_5NH_2)_2 . H_3PO_4$. Wi eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes mit Anilin geschütt so scheidet sich in Krystallen das *tertiäre Phosphat*, $(C_6H_5NH$

---

[1]) JB. f. 1881, 551. — [2]) Ber. 1886, 3194. — [3]) Laurent und Delb JB. f. 1847/1848, 597. — [4]) Ber. 1886, 1717.

$.H_3PO_4$, aus. Dieses verliert an der Luft Anilin und geht in das secundäre über. — *p-Toluidin* bildet ebenfalls kein primäres, sondern ein *secundäres Phosphat*, $(C_7H_7NH_2)_2.H_3PO_4$. Dasselbe ist äufserst schwer in kaltem, leichter, aber unter starker Dissociation, in heifsem Wasser löslich. Es erscheint aus reinem Wasser in grofsen, glänzenden Blättern, bei Zusatz von Phosphorsäure in langen, derben Nadeln. — *o-Toluidin* bildet nur ein *primäres*, kein *secundäres* und *tertiäres Phosphat*. Jenes, $C_7H_7NH_2.H_3PO_4$, entsteht beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen der Base und der Säure. Es ist farblos und viel leichter in kaltem Wasser löslich als das secundäre p-Toluidinphosphat. Die Lösung wird am Lichte allmählich violett. Beim Schütteln derselben mit o-Toluidin wird letzteres nicht aufgenommen. — Eine Lösung von secundärem Anilinphosphat löst ebenfalls kein o-Toluidin. Dagegen entstehen beim Schütteln einer Lösung von o-Toluidinphosphat mit Anilin oder p-Toluidin die secundären Salze dieser beiden Basen und das o-Toluidin wird frei. Auf diese Thatsachen basirte Derselbe ein Verfahren zur Trennung der *Toluidine*. Wird technisches Toluidin mit einer Lösung von phosphorsaurem o-Toluidin behandelt, so geht das gesammte p-Toluidin in schwer lösliches, secundäres Phosphat über. Das o-Toluidin kann von diesem durch Auspressen getrennt werden. Einfacher ist es, das Handelstoluidin mit einer solchen Menge Phosphorsäure zu versetzen, dafs alles p-Toluidin in secundäres und etwa 5 Proc. o-Toluidin in primäres Salz übergeführt werden kann. Als Levy 100 g eines etwa 35 Proc. p-Toluidin enthaltenden technischen Toluidins, unter Kühlung durch Wasser, mit 87,3 ccm einer 21 procentigen Phosphorsäurelösung (d. i. 68 ccm für das p- und 19,3 ccm für 5 g o-Toluidin) und 30 ccm Wasser versetzte, einige Zeit schüttelte, nach dem Stehen über Nacht den ausgeschiedenen Brei abprefste und das vom Wasser getrennte o-Toluidin rectificirte, erwies sich dieses als völlig frei von p-Toluidin (Prüfung nach Rosenstiehl). Nach dieser Methode sind gröfsere Versuche in der Anilinfabrik von A. Wülfing in Elberfeld angestellt worden.

L. Levy[1]) besprach weiter Seine[2]) Methode zur Trennung von *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin* mit Hülfe ihrer *Phosphate*. Zur völligen Reingewinnung des p-Toluidins wird seinem abgepreſsten secundären Phosphate mit Aether, Benzol u. s. w. oder mit einer verdünnten Säure, z. B. mit Phosphorsäure, das beigemengte o-Toluidin entzogen. — Kocht man *p-Toluidin* mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten *p-Toluidinhydrat* in prächtigen, an der Luft verwitternden Krystallen ab. — Die *Xylidine* verhalten sich gegenüber der Phosphorsäure wie o-Toluidin, indem sie nur *primäre Phosphate*, $C_8H_{11}N.H_3PO_4$, bilden, auch wenn viel *p-Xylidin* zugegen ist. — Auch die *Cumidine*, und zwar das *flüssige* des Handels wie das *feste*, geben nur *primäre Phosphate*, $C_9H_{13}N.H_3PO_4$. — Derselbe entgegnete A. Wülfing auf Dessen Bemerkungen[3]) über die Levy'sche[2]) Methode zur Trennung von Anilin, o- und p-Toluidin.

A. Wülfing[4]) bemerkte zu der Methode von Levy[2]) zur Trennung der *Toluidine*, welche in der Fabrik des Ersteren geprüft worden war, daſs entgegen Levy's Behauptungen das so erhaltene *p-Toluidin* sehr unrein gewesen sei und daſs das *o-Toluidin* zufolge der Rosenstiehl'schen[5]) Prüfungsmethode etwa 4 Proc. p-Toluidin enthalten habe. Ebenso sei ein von Levy als chemisch rein übersandtes o-Toluidinpräparat beschaffen gewesen.

B. Rathke[6]) berichtete über Verbindungen aus *Per(Tetra)-chlormethylmercaptan* und *Anilin* sowie *Toluidinen*. Durch Reaction von 1 Mol. Perchlormethylmercaptan, CCl_3SCl, mit 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung, Afiltriren des ausfallenden salzsauren Anilins und Zusatz von alkoholischem Kali oder Ammoniak resultirt in Krystallnadeln eine Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol unter Zuhülfenahme von viel Thierkohle und Krystallisiren aus Aether rein erhalten wird. Früher hatte Derselbe[7]) diesem Körper die Formel

---

[1]) Ber. 1886, 2728. — [2]) Dieser JB., vorige Abhandlung. — [3]) Siehe die folgende Abhandlung. — [4]) Ber. 1886, 2132. — [5]) JB. f. 1872, 922. — [6]) Ber. 1886, 395. — [7]) JB. f. 1873, 769.

$CHCl_2SOC_6H_5$ beigelegt, welche indessen in $CCl_2{-}S{-}NC_6H_5$ oder $C_6H_5N{=}[{-}CCl_2{-}S{-},{-}S{-}CCl_2{-}]{=}NC_6H_5$ umzuändern ist, indem die Verbindung statt Sauerstoff Stickstoff enthält, welcher damals übersehen worden war. Der Körper färbt sich bei 136° röthlich, schmilzt bei 140° und schwärzt sich später sehr schnell. Beim Erhitzen im Reagensrohre erfolgt eine fast explosionsartige Zersetzung unter Ausstofsen rother Dämpfe, wobei Azobenzol aufzutreten scheint. — Läfst man in obiger Weise Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit *p-Toluidin* (2 Mol.) reagiren, so fällt salzsaures p-Toluidin aus und das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten des Aethers die *Verbindung* $CCl_3S{-}NHC_7H_7$ in krystallinischer Form. Aus warmem Ligroïn krystallisirt dieselbe in bräunlichen Krystallen, die sehr zersetzlich sind. Kocht man einige Zeit ihre alkoholische Lösung, so resultiren salzsaures p-Toluidin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter geringer Harzbildung. Diese Zersetzung erfolgt auch schon in der Kälte beim Aufbewahren der trockenen Substanz. Versetzt man die obige frisch bereitete ätherische Lösung der Substanz tropfenweise mit einer alkoholischen Auflösung von 1 Mol. Aetzkali, so gesteht das Ganze zu einem Brei. Dieser wurde in Wasser gegossen, abfiltrirt, an der Luftpumpe abgesaugt, in warmem Aether gelöst und Alkohol hinzugefügt. Es schied sich die *Verbindung* $CCl_2SNC_7H_7$ in weifsen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 138° unter Bräunung schmolzen und sich als viel unbeständiger als die aus Anilin erhaltene Verbindung erwiesen. Aus lauwarmem Alkohol läfst sich der Körper umkrystallisiren. Dagegen tritt beim Kochen eine intensive Rothfärbung und Ausscheidung dunkler theeriger Massen ein. Unter den Zersetzungsproducten liefs sich nur Toluidin erkennen. — *o-Toluidin* liefert mit Perchlormethylmercaptan ganz ähnliche Verbindungen. Der Körper $CCl_3SNHC_7H_7$ ist hier flüssig. Die Substanz $CCl_2SNC_7H_7$ krystallisirt, ist farblos, fängt bei 134° an sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung.

S. Kleemann[1]) untersuchte das Verhalten *nitrirter Acet-*

[1]) Ber. 1886, 334.

anilide und *-naphtalide* gegen Alkali. *Diacetyl-α-(-p-)naphtylendiamin* läfst sich durch 20 Minuten langes Erhitzen von salzsaurem α-Amidoacetnaphtalid [1]) mit 1 Thl. entwässertem essigsaurem Natrium und 4 Thln. Acetanhydrid, Eingiefsen in 15 bis 20 Thle. Wasser und annähernde Neutralisation mit Ammoniak darstellen. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet der Körper farblose, bei 303 bis 304° schmelzende, fast nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol lösliche Krystalle. Setzt man einem dünnen Brei des Körpers mit Eisessig so lange concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) hinzu, bis eine tiefbraune klare Lösung entsteht, giefst in Eiswasser und krystallisirt den rein gelben Niederschlag aus Alkohol um, so resultirt *Mononitrodiacetyl-α-(-p-)naphtylendiamin*, $C_{10}H_5(NO_2)(NHC_2H_3O)_2$, in hellgelben, sehr feinen, büschelig vereinten Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei etwa 295° unter schwacher Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in der Wärme. Bei sechsstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert der Körper reichlich Phtalsäure. Dies beweist, dafs die Nitrogruppe sich mit den beiden Acetamidgruppen in einem und demselben Benzolkerne befindet, dafs also die Constitution des *Mononitrodiacet-α-(-p-)-naphtylendiamins* die folgende ist: $C_6H_4{=}C_4H{\equiv}[-NHC_2H_3O_{[1]}, -NO_{2\,[2\,od.\,3]}, -NHC_2H_3O_{[4]}]$. Versucht man mit den üblichen Mitteln die Acetylreste zu eliminiren, so werden gleichzeitig — wenigstens theilweise — die Amidogruppen in Hydroxyle verwandelt. Alkoholische Kalilauge verursacht das Auftreten von Ammoniak; alkoholisches Ammoniak, sowie Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugen Producte, die nicht Nitronaphtylendiamin sind. Alkoholische oder concentrirte wässerige (1:2) Kalilauge lösen das Nitrodiacetnaphtylendiamin in der Kälte mit intensiv gelbrother Farbe anscheinend unverändert auf; denn Säuren (auch Kohlensäure) fällen die Verbindung unverändert wieder aus. Auch andere *Nitroacetamine* verhielten sich analog gegen kalte Kalilauge, indem sich fast alle schon in kalten Alkalien und zwar zunächst unverändert auflösten. Die Nitroacetverbin-

[1]) JB. f. 1873, 716.

gen sind wesentlich leichter verseifbar, als wie man bisher an-
n. Sowohl die Löslichkeit wie die Verseifung sind abhängig von
Stellung der Nitro- zur Acetamidgruppe. — Kalte Kalilauge (1 : 2)
o-Mononitroacetanilid (Schmelzpunkt 78°) sehr leicht auf und
kurzer Zeit krystallisirt o-Nitroanilin (Schmelzpunkt 71 bis 72°)
us. *m-Mononitro-p-acettoluid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NHC_2H_3O_{[4]})$,
Schmelzpunkt 94° [1]) ergiebt in gleicher Weise m-Nitro-p-
idin [1]). *p-Mononitroacetanilid* (Schmelzpunkt 207°) löst sich
falls leicht in Kalilauge. Nach 12 Stunden scheidet sich
gröfste Theil als p-Mononitranilin (Schmelzpunkt 147°) aus.
Mononitroacetanilid (Schmelzpunkt 141°) löst sich weder in
seriger, noch in verdünnter weingeistiger Kalilösung, ver-
delt sich aber bei längerer Berührung damit in m-Nitranilin
melzpunkt 110°). *m-Mononitroacet-m-xylidin* ($NHC_2H_3O : NO_2$
$_3 : CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 6) und *m-Mononitroacetmesidin* (NHC_2H_3O
$O_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) lösen sich nicht in
en Alkalilaugen und werden davon langsam theilweise ver-
. Diese Thatsachen zeigen, dafs der basische Charakter des
lins durch die Nitrogruppe am stärksten geschwächt wird,
n diese in der o-, und am wenigsten, wenn sie in der m-Stel-
g steht, wie bereits Lellmann [2]) auf anderem Wege gefunden
te. — In gleicher Weise wurden einige Nitroacetamidover-
dungen der Naphtalinreihe mit Kalilauge behandelt. *o-Mono-
ro-β-acetnaphtalid* [3]) (Schmelzpunkt 123°), welches die Nitro-
l die Acetamidogruppe benachbart enthält, löst sich leicht in
ilauge und bald darauf scheidet sich *α-o-Mononitro-β-naphtyl-
in*, $C_{10}H_6NH_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 126°), aus. Was die Mono-
oacetnaphtalide vom Schmelzpunkt 189° (γ-) resp. 170 bis 172°
und β-) anbelangt, so hatten Liebermann und Dittler [4])
esen, dafs sie mit Kalilauge die gleichen Spaltungsproducte
n. Zum gleichen Resultate gelangte Lellmann [5]), nach
hem obiges Product vom Schmelzpunkt 189° das reine α-Nitro-
naphtalid vorstellt. Nach Kleemann liefert das γ-Nitro-
naphtalid (Schmelzpunkt 189°) von Liebermann und

JB. f. 1885, 883. — [2]) JB. f. 1884, 529. — [3]) Jacobson, JB. f. 1881,
— [4]) JB. f. 1874, 759, 761. — [5]) JB. f. 1884, 774.

Dittler nicht nur mit Kali dieselben Producte wie das α-Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 187°) von Lellmann (a. a. O.), sondern auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das gleiche Reactionsproduct, welches mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid das oben beschriebene Diacet-α-(p-)naphtylendiamin vom Schmelzpunkt 303 bis 304° bildet. In verdünnter, weingeistiger Kalilauge löst sich das bei 189° schmelzende Nitroacetnaphtalid leichter als das bei 170 bis 172° schmelzende, und zwar deswegen, weil das erstere feinere Krystalle bildet. Die tiefrothen Lösungen der Acetnitronaphtalide (Schmelzpunkt 190 und 170 bis 172°) in kalter Kalilauge erstarren bei eiwa 12stündigem Stehen unter Abscheiden des Mononitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 190° (Liebermann und Dittler[1]). — Das *Mononitrodiacet-p-phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 184°[2]) löst sich sehr leicht schon in kalter Kalilauge (1 : 2) mit Orangefarbe und ist schon nach wenigen Stunden völlig in Mononitromonoacet-p-phenylendiamin[3]) verwandelt, welches Ladenburg[3]) auf gleiche Weise, aber in der Wärme erhalten hatte (Schmelzpunkt 186°). Kleemann vermuthet, dafs bei diesem Vorgange in der Kälte die in o-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Acetyldruppe abgespalten werde, so dafs das gebildete *Mononitromonoacet-p-phenylendiamin* die Constitution $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, NHC_2H_3O_{[4]})$ habe. Da in dieser Verbindung somit die Nitro- zur Acetamidgruppe in m-Position stehe, so werde der Körper wie das m-Nitroacetanilid von kalter Kalilauge nicht rasch gelöst oder gar zersetzt. — Die Löslichkeit der oben erwähnten Nitroacetamine in Alkalien beruht auf der sauren Natur der in jenen enthaltenen Acetyl- und Nitrogruppen, in deren Folge der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Alkalimetall vertreten werden kann. Die so entstehenden Salze sind nur in concentrirter Lösung beständig und werden durch Wasser in das Nitroacetamin und freies Alkali gespalten oder bei längerer Einwirkung in das Nitroamin und essigsaure Salz. Diese Annahme erklärt auch den Umstand, dafs

---

[1]) JB. f. 1873, 715; f. 1874, 759. — [2]) JB. f. 1874, 746. — [3]) JB. f. 1884, 675.

h nitrirte Diacetamine in Kalilauge sehr leicht lösen und aus lchen Lösungen nicht durch Wasser, sondern erst durch Säuren ler Kohlensäure wieder gefällt werden, unterschiedlich von den itromonoacetaminen.

V. Merz und P. Müller[1]) haben die Entstehung von *Anilin* nd *Diphenylamin* aus *Benzolphenol* sehr eingehend studirt. Sie amen dabei zu den folgenden Schlufsfolgerungen. Etwas oberalb 300° entstehen aus *Phenol* und *Chlorzinkammoniak*[2]) in eichlicher Menge Anilin und Diphenylamin, und zwar bei etwa 50° 70 Proc. vom Gewichte des Phenols. Zusatz von Salmiak ifst die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur und ausiebiger vor sich gehen. Im Allgemeinen nimmt die Ausbeute n Aminen mit der Menge von Chlorzinkammoniak und Chlormmonium zu, ferner mit der Reactionsdauer und innerhalb geisser Grenzen mit der Höhe der Temperatur. Sehr geeignet t eine Temperatur von etwa 330°. Die Hauptreaction erfolgt i den ersten 20 Stunden (bis über 80 Proc. an Aminen vom iewichte des Phenols). Oberhalb 340 bis 350° nimmt die Menge ohleartiger Substanz rasch zu. Es entsteht um so mehr primäre nd um so weniger secundäre Base, je mehr Chlorzinkammoniak nd namentlich Salmiak zugegen, je niedriger die Temperar und je kürzer die Reactionsdauer ist. Durch Erhitzen von *iphenylamin* mit Salmiak oder besser mit Salmiak und Chlornkammoniak entsteht Anilin. Mit *Zinkoxyd* und Salmiak[3]) erben sich unter gleichen Temperaturverhältnissen etwas geringere usbeuten als mit Chlorzinkammoniak. Auch hier wirkt überhüssiger Salmiak der Bildung von Diphenylamin entgegen. n gleicher Wirksamkeit wie Chlorzinkammoniak und Chlormonium erwiesen sich *Bromzinkammoniak* und *Bromammonium*. i Ersetzung des Zinkoxyds in der Mischung mit Salmiak durch *ignesia* geht die Reaction träger vor sich. *Salmiak* allein ergt bei 350° aus Phenol wenig[4]), bei 400° merklich Anilin und phenylamin. Zusatz von Chlorzink erhöht, aber weniger als

---

[1]) Ber. 1886, 2901. — [2]) JB. f. 1880, 622. — [3]) Drechsel, Monit. ntif. [3] 12, 326. Engl. Pat. — [4]) Vgl. Berthelot, JB. f. 1870, 540.

erwartet wurde, die Ausbeute. Entsprechend den Angaben Dusard und Bardy [1]) wurde beim Erhitzen von Phenol (6 T mit Salmiak (15 Thln.) und concentrirter Salzsäure (12 T auf 320° etwas Anilin und Diphenylamin gebildet. — Concent Salzsäure (2 Thle.) wirkt bei 300° nicht auf *Diphenylamin* während sie bei 320° in erheblicher Menge Anilin und Ph erzeugt. Als *Diphenylamin* (10 g) mit Salmiak (20 g) 20 Stu auf 350 bis 360° erhitzt wurde, entstand etwas (0,5 g) A Bei Zusatz von Chlorzinkammoniak (20 g) und Verwendung weniger Salmiak (10 g) stieg die Ausbeute an Anilin e (auf 0,8 g).

P. Gucci [2]) besprach abermals [3]) die Einwirkung von *Schw kohlenstoff* auf *m-Phenylendiamin.* Er hat die früher [4]) aufgefü orangegelbe *Substanz* $C_{12}H_{13}N_3S_2$ (10 g) etwa $^1/_4$ Stunde absolutem Alkohol (200 ccm) fast zum Kochen erhitzt, w letzterer eine schön granatrothe Färbung annahm. Der R stand wurde noch dreimal in gleicher Weise behandelt, wo derselbe ein schmutziggelbes Pulver vorstellte. Wegen de geringen Menge blieb letzteres unberücksichtigt. Aus der a holischen Lösung schied sich beim Erkalten eine geringe M gelben Pulvers und beim Eingiefsen in Wasser eine ora gelbe, amorphe Substanz ab. Letztere wurde gewaschen, geprefst, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, w Zahlen resultirten, die der Formel $C_6H_4(NCS)_2$ eines *Di carbonyl-m-phenylendiamins* entsprachen. Der Körper färbt beim Erhitzen zunächst intensiver, bläht sich bei 180° auf zersetzt sich später, ohne zu schmelzen. Er löst sich sc selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nic Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Benzin. Lösungen hinterlassen beim Verdunsten krystallinische F stände. Ammoniak nimmt ihn leicht auf, ohne selbst in der Schwefelwassertoff daraus zu erzeugen. Bei langsamem Verdu scheidet sich ein gelber amorpher und dann ein rother kry

[1]) JB. f. 1872, 639. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 185. — [3]) JB. f. 188 f. 1885, 867. — [4]) JB. f. 1884, 694.

scher Körper aus, welcher letztere anscheinend die unver-
lerte Substanz ist. — Das Disulfocarbonyl-m-phenylendiamin
steht aus dem *sulfocarbonsauren Sulfocarbonyl-m-phenylen-
min*, C_6H_4=[–NH–CS–NH].CS_2[1]), beim Kochen mit absolutem
cohol unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff nach der
ichung C_6H_4=[–NH–CS–NH–].CS_2 = $C_6H_4(NCS)_2$ + H_2S.
früher [1]) als *Disulfocarbonyltri-m-phenylendiamin* aufgefaſste
rbindung $C_{26}H_{26}N_6S_2$ sieht Derselbe jetzt als *Disulfocarbonyl-
phenylendiamin-Di-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NCS)_2 . 2 C_6H_4(NH_2)_2$,
Die Reaction zwischen m-Phenylendiamin und Schwefel-
lenstoff verläuft nach Gucci's Ansicht bei Einhaltung der
Ihm beobachteten Versuchsbedingungen [1]) in drei Phasen,
lche sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken lassen:
$H_4(NH_2)_2 + 2CS_2$ = C_6H_4=[–NH–CS–NH].CS_2 + H_2S; C_6H_4
–NH–CS–NH–].CS_2 = $C_6H_4(CNS)_2$ + H_2S und $C_6H_4(CNS)_2$
$2 C_6H_4(NH_2)_2$ = $C_6H_4(CNS)_2 . 2 C_6H_4(NH_2)_2$.
E. Nölting und Th. Stricker [2]) veröffentlichten eine Ab-
dlung über *ein-* und *zweifach alkylirte m-Diamine*. Zur Dar-
llung der letzteren wurde in m-Stellung zur Amidogruppe
irtes Mono- und Diäthylanilin, sowie Monomethylanilin und
noäthyl-p-toluidin in bekannter Weise mit Zinn oder Zinn-
orür und Salzsäure reducirt. Die beiden ersteren Nitrover-
dungen wurden sowohl durch Aethyliren von m-Nitranilin als
ch Nitriren der Aethylaniline erzeugt, das *Monomethyl-m-nitro-
lin* nur durch Methyliren von m-Nitranilin. Die erhaltenen ein-
zweifach alkylirten m-Diamine liefern sämmtlich *Chrysoïdine*,
tralfarben und dem Phenylenbraun analoge *Farbstoffe*. —
itzt man m-Nitranilin (16 g) mit Bromäthyl (14 g) und
rocentiger Natronlauge (25 g) 12 Stunden auf 100 bis 110°,
entsteht *Monoäthyl-m-mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_5)$.
Isolirung des letzteren wird das Reactionsproduct in Salzsäure
st, salpetrigsaures Natrium hinzugesetzt und das ausfallende
noäthyl-m-mononitrophenylnitrosoamin, $C_6H_4(NO_2)N(NO,C_2H_5)$,
ches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, gelbe,

---

[1]) JB. f. 1885, 868. — [2]) Ber. 1886, 546.

bei 47° schmelzende Nädelchen bildet, mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht. Hierdurch trennt sich die Nitrosogruppe ab und das nunmehr durch Alkali gefällte Monoäthyl-m-nitroanilin bildet nach dem Krystallisiren aus Ligroïn oder Alkohol rothgelbe, bei 59 bis 60° schmelzende, auch in Aether leicht lösliche und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige Nadeln. Neben Monoäthyl-p-nitroanilin (etwas mehr als 50 Proc. vom Totalproducte) entsteht die vorige Verbindung auch beim Nitriren von in Schwefelsäure (1 kg) gelöstem Aethylanilin (50 g) unter guter Kühlung mit Salpetersäure (41,5 g) vom specifischen Gewichte 1,39, welcher Schwefelsäure (80 g) zugesetzt worden war. Man giefst nach einiger Zeit in Wasser, neutralisirt und destillirt die abfiltrirte Fällung mit Wasserdampf. Es geht neben dem m-Derivate nur sehr wenig der p-Verbindung[1]) über. Ersteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das aus demselben entstandene und in bekannter Weise isolirte *Monoäthyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5)$, bildet ein gelbliches, bei 276° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes Oel. Aus seiner Lösung in Aether fällt Salzsäuregas ein weifses, schmieriges und sehr hygroskopisches *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5) . 2HCl$, welches im Vacuum über Kalk fest wird. *Monoäthylchrysoïdin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5)$, wird durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aethyl-m-phenylendiamin und Aussalzen in Form seines *Chlorhydrats* gewonnen. Letzteres bildet nach dem Lösen, abermaligen Aussalzen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer. Es liefert mit Wasser und Alkohol orangefarbige Lösungen. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5) . HCl]_2 . PtCl_4$, resultirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung als ziegelrother, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Aethylchrysoïdin färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle etwas röthlicher als gewöhnliches Chrysoïdin. Die freie Base liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Erhitzt man

---

[1]) Vgl. Weller, JB. f. 1883, 704.

kurze Zeit und schwach Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (9 g) mit Aethyl-m-phenylendiaminchlorhydrat (10 g) und etwas essigsaurem Natrium, so entsteht *Aethylphenylenblau*, welches durch Kochsalz niedergeschlagen werden kann. Bei längerem Erhitzen der Lösung geht der Farbstoff durch Violett in Roth über. Eine Lösung von 2 Mol. salzsaurem *Aethyl-m-phenylendiamin* und 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium, mit etwas essigsaurem Natrium versetzt, giebt durch Aussalzen einen dem Manchesterbraun analogen Farbstoff. — *Monomethyl-m-mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH(CH_3)$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von m-Nitranilin (30 g) mit Jodmethyl (31 g) und Aetznatron (8,7 g) in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler dargestellt. Nach Verjagen des Alkohols mischt man das Product mit Wasser und fällt durch Natriumnitrit *Monomethyl-m-mononitrophenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)(CH_3)$, aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung aus. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und erscheint daraus in gelben, bei [illegible] bis 70° schmelzenden Krystallen. Durch Erhitzen der Nitrosoverbindung mit Salzsäure wurde das Chlorhydrat des Methyl-m-nitroanilins gebildet. Die daraus abgeschiedene freie Base löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet rothgelbe, bei 65 bis 66° schmelzende Nadeln. Das aus ihr durch Reduction hervorgehende *Monomethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)NH(CH_3)$, ist ein gelbliches, bei [illegible] bis 270° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft rasch braun werdendes und verharzendes Oel. Es verhält sich sonst der entsprechenden Aethylverbindung völlig analog. *Monomethylchrysoïdin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(CH_3)$, erhält man in ganz analoger Weise wie das Aethylchrysoïdin. Die aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak abgeschiedene freie Base stellt sich nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rothgelbe Flocken vor, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Auf Seide und Baumwolle liefert sie ähnliche Nüancen wie Aethylchrysoïdin. — *Monoäthyl-m-mononitro-p-toluidin*, $C_6H_3[CH_{3[4]}, NO_{2[3]}, N_{[1]}H(C_2H_5)]$, wurde aus Monoäthyl-p-toluidin, welches nach der Reinigung durch Ueberführen in die Nitrosoverbindung und Zerlegen der letzteren bei 217° (uncorrigirt) siedete,

durch Lösen in 20 Thln. Schwefelsäure und Nitriren erhalten. bildete nach der Reingewinnung lange, flache, rothe, in Alk und Aether leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 47 48°. Das daraus hervorgehende *Monoäthyl-m-toluylendian* $C_6H_3[CH_{3[4]}, NH_{2[3]}, N_{[1]}H(C_2H_5)]$, ist eine gelbliche, bei 280 bis 2 (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* ist äufse hygroskopisch, daher schwer zu reinigen. Die Base giebt charakteristischen Reactionen der m-Diamine. — *Diäthyl-m-nit anilin*, $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$, wurde sowohl durch Aethyliren m-Nitranilin als durch Nitriren von Diäthylanilin dargeste Im ersteren Falle erhitzt man acht Stunden lang 20 g m-Nit nilin mit 46 g Jodäthyl und 12 g Aetznatron in alkoholisc Lösung im Wasserbade, verjagt den Alkohol, wäscht mit Was aus, löst in Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Zur Reinig der *tertiären* Base wurde die Fällung mit Acetanhydrid behand sodann mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Diäthyl- nitranilin bildete ein gelbes, seither nicht zum Krystallisiren bringendes Oel. Der Destillationsrückstand lieferte durch U krystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alko *m-Monitromonoäthylacetanilid*, $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5, C_2H_3O)$, in h gelben, bei 88 bis 89° schmelzenden Krystallen, welche du Verseifen Mononitroäthylanilin ergaben. Als Diäthylanilin in gleichen Weise, wie oben beim Monoäthylanilin angegeben, nit wurde, fiel beim Eintragen der Reactionsflüssigkeit in Was ein gelber krystallinischer Niederschlag von *p-Mononitrodiäth anilin*[1]) (Schmelzpunkt 77°) aus. Die Mutterlaugen enthiel obiges *m-Mononitrodiäthylanilin* (Diäthyl-m-nitranilin) neben ein Reste der p-Verbindung. Die Nitrirung verläuft in jeder ziehung so, wie Groll[2]) angegeben hatte. Das *Diäthyl-m-p nylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$, welches nach bekannter Meth aus der vorigen Verbindung erhalten wurde, ist ein gelblic gegen 270 bis 275° (uncorrigirt) siedendes Oel. Das *Chlorhyd* $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$, bildet weifse, leicht in Wa lösliche Blättchen. Es giebt mit salpetriger Säure Di

---

[1]) JB. f. 1883, 756. — [2]) Dieser JB. Seite 827 f.

benzolchlorid und Nitrosodimethylanilin die Reactionen der m-Diamine.

W. Städel[1]) berichtete über Entalkylirung *tertiärer aromatischer Amine*. — *Phenacylbromid*[2]), $C_6H_5COCH_2Br$, erzeugt aus *Dimethylanilinbromhydrat* schon bei 150° langsam und in sehr unvollständiger Weise *Monomethylanilinbromhydrat* und *Trimethylphenylammoniumbromid*, indeſs *salzsaures Dimethylanilin* bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Während ferner Acetylchlorid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich[3]) nicht einwirkt, reagirt *Acetylbromid* mit diesen unter gleichen Verhältnissen heftig und unter starker Wärmeentbindung. — Werden 2 Thle. reines Dimethylanilin rasch mit 1 Thl. reinem Bromacetyl bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, so erhitzt sich die Masse bisweilen auf 70°. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet und beim Erkalten findet sich eine Krystallmasse. Diese löst sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Aus ersterer Lösung resultirt beim Verdunsten Trimethylphenylammoniumbromid, aus letzterer *Methylacetanilid*[4]), $C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$ (Schmelzpunkt 101°). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $2[C_6H_5N(CH_3)_2] + C_2H_3OBr = C_6H_5N(CH_3)_3Br + C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$. — Auch beim Vermischen von 2 Mol. *Dimethyl-m-chloranilin* mit 1 Mol. Acetylbromid trat starke Erwärmung ein. Es wurde schlieſslich noch auf 70° erhitzt. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Masse löste sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Erstere Lösung enthielt *Trimethyl-m-chlorphenylammoniumbromid*, welches beim Verdunsten in schönen, säulenförmigen Krystallen resultirte. Die Aetherlösung ergab beim Verdunsten eine gröſstentheils oberhalb 245° destillirende Flüssigkeit. Das Destillat erstarrte leicht zu schönen, tafelförmigen Krystallen von *Methylacet-m-chloranilid*, $C_6H_4ClN(CH_3)C_2H_3O$. Die aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirte Verbindung schmolz bei 92,5°. Die Reaction war nach der Gleichung $2[C_6H_4ClN(CH_3)_2] + C_2H_3OBr$

[1]) Ber. 1886, 1947. — [2]) JB. f. 1883, 982. — [3]) Vgl. JB. f. 1874, 729. — [4]) JB. f. 1874, 730.

$= C_6H_4ClN(CH_3)_3Br + C_6H_4ClN(CH_3)C_2H_3O$ verlaufen. Analog dem Dimethylanilin verhielt sich *Diäthylanilin* ge Acetylbromid. Auch die Verarbeitung des Reactionsproduc geschah in obiger Weise. Es resultirten *Triäthylphenylammoniu bromid*, $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$, und *Aethylacetanilid*, $C_6H_5N(C_2H_5)C_2H_3($ nach der Gleichung $2[C_6H_5N(C_2H_5)_2] + C_2H_3OBr = C_6H_5N(C_2H_5)$ $+ C_6H_5N(C_2H_5)C_2H_3O$.

P. Bössneck [2]) studirte die Condensation *tertiärer a matischer Amine* mit *Chloralhydrat*. — Der von Demselbe früher durch Condensation von Chloralhydrat mit *Dimethylan* in Gegenwart von Chlorzink und Zerlegen des so entstande Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit Alkalien in der H erhaltene Körper ist thatsächlich Dimethylamidobenzaldel $C_6H_4(COH)N(CH_3)_2$. Und zwar ist er das p-Derivat, weil durch Condensation mit Dimethylanilin Hexamethylparaleukanili (Hexamethyltriamidotriphenylmethan), d. i. die Leukobase Methylvioletts, liefert. Zur Ausführung dieser Synthese kann den *p-Dimethylamidobenzaldehyd* mit Dimethylanilin und Ch zink auf 170° erhitzen, nach dem Erkalten das Chlorzink du Wasser und das überschüssige Dimethylanilin durch Was dampf entfernen. Besser ist es, in das Gemisch von Dimet anilin und p-Dimethylamidobenzaldehyd trockene Salzsäure zur Sättigung einzuleiten, ohne dabei abzukühlen, und da etwa eine Stunde im kochenden Wasserbade zu behand Sodann wird verdünnt, schwach alkalisch gemacht und das ü schüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf verjagt. Die r ständige feste Masse liefert durch Umkrystallisiren aus Alk chemisch reines Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 172 173°). — Während die Spaltung des *Dimethylamidophenyl trichloräthans* mit wässeriger Kalilauge schlechte Ausbeuten p-Dimethylamidobenzaldehyd lieferte, ergaben sich glatte sultate beim Arbeiten mit berechneten Mengen alkoholis Kalilösung. Es genügt, später den Alkohol zu verjagen, um

---

[1]) JB. f. 1883, 708. — [2]) Ber. 1886, 365. — [3]) JB. f. 1885, 129
[4]) Vgl. daselbst Seite 927 f.

Aldehyd ziemlich rein zu erhalten. — Wie das Dimethylanilin liefert auch das *Diäthylanilin* mit Chloralhydrat und Chlorzink je nach der Reactionstemperatur verschiedenartige Condensationsproducte. Erhitzt man 20 Thle. Chloralhydrat, 50 Thle. Diäthylanilin und 10 Thle Chlorzink auf 100°, so wird die Masse rasch blaugrün und nach etwa fünf Stunden zähe. Wird jetzt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, so hinterbleibt die Verbindung $[(C_2H_5)_2NC_6H_4-]_3\equiv C-CH=[-C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ als rein weiße Masse vom Schmelzpunkt 158°. Der Körper ist etwas leichter in Alkohol löslich als das analoge Methylderivat [1]), welches aus Chloralhydrat und Dimethylanilin entsteht. Wie dieses giebt jener bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. Der ätherische Auszug des Rohproductes ergab nichts Krystallisirendes. Läßt man 20 g Chloralhydrat mit 60 g Diäthylanilin und 10 g Chlorzink etwa zwei Tage bei 40° stehen, löst in Salzsäure, versetzt mit Ammoniaküberschuß, schüttelt mit Aether aus, verjagt aus dessen Verdunstungsrückstande das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf, löst das Rückständige in starker Salzsäure und läßt stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen *salzsaures Diäthylamidophenyloxytrichloräthan*, $CCl_3CH(OH)C_6H_4N(C_2H_5)_2 . HCl$, in deutlich ausgebildeten Würfeln ab. Die freie Base — das *Diäthylamidophenyloxytrichloräthan* —, welche aus dem Chlorhydrate durch Alkali abgeschieden wurde, ließ sich nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als gelbes Oel. Die Base wird durch Alkalien in der Hitze in Chloroform und *p-Diäthylamidobenzaldehyd*, $C_6H_4(COH)N(C_2H_5)_2$, gespalten. Dieser ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in Wasser löslich, aus welchem letzteren er in Nadeln vom Schmelzpunkt 41° krystallisirt. — Die bezeichnete Methode scheint ein einfaches Verfahren abzugeben, um von tertiären aromatischen Aminen und von Chloralhydrat aus zu p-substituirten aromatischen Aldehyden zu gelangen.

---

[1]) JB. f. 1878, 453; f. 1885, 1295.

A. Claus und H. Hirzel[1]) haben die Vermuthung von Claus und Howitz[2]), dafs bei Einwirkung von Kalilauge auf *quaternäre, vom Anilin abstammende gemischte Alkylammoniumjodide* stets die kohlenstoffreichsten Alkylreste abgespalten würden, für die Methyl und Aethyl neben Propyl enthaltende Ammoniumbase bestätigt gefunden. Es ergab sich auch hier[2]), dafs es bei der Darstellung des *Methyläthylpropylaniliniumjodids* gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die drei Alkylreste in das Anilin einführt. Das Additionsproduct von Jodmethyl mit *Aethylpropylanilin*, dasjenige von Jodäthyl mit *Methylpropylanilin* und Jodpropyl mit *Methyläthylanilin* sind unter einander identisch. — Zur Darstellung von *Methylpropylanilin*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7)$, wurde Methylanilin etwa acht Stunden hindurch mit Jodpropyl auf dem Wasserbade erhitzt, das krystallinisch erstarrende Product in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und darauf die abgezogene wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht. Die rectificirte ölige Base siedet bei 212° (uncorr.). Sie gleicht in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen völlig dem Anilin. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) . HCl$, erhält man durch Verdampfen der salzsauren Lösung der Base, wiederholtes Zusetzen von Wasser und Verdampfen in krystallinischer Form. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 106° (uncorr.), wenn es ganz trocken ist. Um *Methylpropylanilinäthyljodid*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) . C_2H_5J$, zu erhalten, erhitzt man die vorige Base acht Stunden mit Jodäthyl am Rückflufskühler auf dem Wasserbade und wäscht mit Aether. Das zähe, honigdicke Product löste sich leicht in Wasser und war nicht zum Erstarren zu bringen. Beim einstündigen Kochen desselben mit starker Kalilauge entstehen Methylanilin vom Siedepunkt 202 bis 205°[3]), Jodkalium und Propylalkohol. Ersteres wurde noch durch die Ueberführung in *Dimethyläthylaniliniumjodid* (*Methyläthylanilinmethyljodid*)[3]) näher charakterisirt. — Um *Aethylpropylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7)$, zu erhalten, kann man *Propylanilin*[4]) mit Aethylbromid oder *Aethylanilin* mit Propylbromid behandeln. Die letztere Operation geht

[1]) Ber. 1886, 2785. — [2]) JB. f. 1884, 685 f. — [3]) JB. f. 1884, 686. — [4]) JB. f. 1883, 700.

schneller vor sich und verlangt nur mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade, während die erstere mehrere Tage erfordert. Das resultirende *bromwasserstoffsaure Aethylpropylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7)HBr$, ist krystallisirt. Man schüttelt seine wässerige Lösung mit Aether aus und zersetzt die abgezogene wässerige Flüssigkeit mit Aetzkali. Das *Aethylpropylanilin* ist ein hellgelbes, bei 216° (uncorr.) siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat* krystallisirt, wie das des Methylpropylanilins, nur in Abwesenheit freier Salzsäure und wird wie dieses erhalten. Es schmilzt bei 131° (uncorr.). Die Addition von Jodmethyl an Aethylpropylanilin erfolgt leicht. Das entstehende *Aethylpropylanilinmethyljodid*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7).CH_3J$, bildet einen nicht krystallisirenden Syrup von den Eigenschaften des Methylpropylanilinäthyljodids. Durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erfolgte vollständige Zersetzung unter Erzeugung von Methyläthylanilin. — Um *Methyläthylanilinpropyljodid*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5).C_3H_7J$, zu gewinnen, mufs Methyläthylanilin [1]), dessen *Chlorhydrat* in analoger Weise wie die Methyl- und Aethylpropylanilinchlorhydrate (siehe oben) sich krystallisirt erhalten läfst und dann eine bei 114° (uncorr.) schmelzende, sehr hygroskopische Masse vorstellt, mit Propyljodid acht Stunden lang auf 145 bis 150° erhitzt werden. Das resultirende *Methyläthylanilinpropyljodid* ist dickflüssig, in Wasser löslich, nicht krystallisirbar und identisch mit den beiden zuvor beschriebenen quaternären Ammoniumjodiden. Der Körper zersetzt sich schon in wässeriger Lösung beim Durchschütteln mit Aether in Propylalkohol und jodwasserstoffsaures Methyläthylanilin. Ferner erfolgt diese Umsetzung auch beim Verdampfen der wässerigen Lösung für sich, also in Abwesenheit von Kalilauge.

K. H. Mertens [2]) berichtete über die Nitrirung von *Mono-* und *Dimethylanilin* mit verdünnter Salpetersäure. Er erhielt dabei mehrere Verbindungen, von welchen einige beim Kochen mit rauchender Salpetersäure *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmethylnitroamin* [3])), andere aber *Trinitromonomethylanilin*

[1]) JB. f. 1884, 686. — [2]) Ber. 1886, 2123. — [3]) Vgl. bei Mertens, Ber. 1877, 395 (in den JB. nicht übergegangen); ferner JB. f. 1883, 704 (Romburgh).

(*Dinitrophenylmethylnitroamin*) lieferten. — Wird Dimethylanilin (500 g) in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von roher Salpetersäure (6 Liter) und Wasser (6 Liter) langsam und unter dauerndem Kühlen eingetragen, so geht die Farbe schliesslich in Dunkelbraun und dann unter Trübung der Lösung plötzlich in Orangegelb über. Der nach einigen Stunden abfiltrirte gelbe Krystallbrei liefert durch Waschen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das (α-) *Dinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$ [1], vom Schmelzpunkte 87° in einer Ausbeute von 116 Proc. des angewandten Dimethylanilins. Der Körper bildet grofse, schwefelgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex oder durchscheinende Prismen, je nachdem er aus Alkohol oder Benzol krystallisirt wird. Er löst sich leicht in Salzsäure, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Alkohol, schwer in kochendem Wasser und Aether. Die Vermuthung von Lippmann und Fleifsner [2], dafs in der früheren Abhandlung von Mertens [3] die Angabe des Schmelzpunktes zu 87° auf einem Druckfehler beruhe und in 78° zu berichtigen sei, ist nach Demselben unbegründet. Beim Erhitzen des Dinitrokörpers mit 10 proc. Kalilauge entstehen glatt Dimethylamin und das Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) vom Schmelzpunkte 114°, resp. dessen Kaliumsalz. Das Dinitrodimethylanilin hat danach die Constitution $C_6H_3(NO_2)_{2[2 u. 4]}N_{[1]}(CH_3)_2$. Beim Kochen desselben mit rauchender Salpetersäure entsteht nur das bei 127° schmelzende Tetranitromonomethylanilin [4]). Das Dinitrodimethylanilin löst sich leicht in Salzsäure, scheidet sich aber beim Eindampfen der Lösung oder auf Wasserzusatz wieder aus. Leitet man bei niedriger Temperatur trockenes Salzsäuregas über Dinitrodimethylanilin, so findet eine der Formel $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 . HCl$ des *Chlorhydrates* entsprechende Gewichtszunahme statt. Das Product bildet eine blafsgelbe, krümlige Masse, die beim Liegen an der Luft in wenigen Tagen, bei etwa 70° unter stürmischer Gasentwickelung alle Salzsäure abgiebt und die unver-

---

[1]) Siehe Anmerkung [3]) auf voriger Seite. — [2]) Vgl. Deren JB. f. 1885, 870 citirte Abhandlung. — [3]) Ber. 1877, 995 (in den JB. nicht übergegangen). — [4]) JB. f. 1883, 704.

änderte Base hinterläſst. Aus der salzsauren Lösung der letzteren fällt Platinchlorid einen schweren, körnigen Niederschlag oder grofse, braunrothe, durchsichtige Pyramiden des *Chloroplatinats*, $(C_8H_9N_3O_4 . HCl)_2 . PtCl_4$. Letzteres wird durch Wasser und Alkohol, sowie durch Erhitzen auf über 80° zersetzt. Es läſst sich aus einer Lösung von Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisiren. — Wird Dimethylanilin zu rasch oder ohne genügend abzukühlen in verdünnte Salpetersäure eingetragen, so tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein und es resultirt eine schwarzbraune, halbfeste Masse. Beim Auskochen der letzteren mit Alkohol hinterbleiben bis zu 15 Proc. des angewandten Dimethylanilins an hellorange gefärbtem Pulver. Durch Krystallisiren des letzteren aus kochendem Phenol resultirt ein *Isodinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$, in schönen, glänzenden, goldbraunen Blättchen, welche sich über 250° schwarz färben und bei 272° vollständig zersetzen. Wird diese Verbindung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht nur *Trinitromonomethylanilin* (*Dinitrophenylmethylnitroamin*), $C_6H_3(NO_2)_2N(NO_2, CH_3)$, welches aus der heiſsen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in gelben, durchsichtigen Blättern gefällt wird. Es löst sich in Phenol und Anilin, und explodirt oberhalb 220°. — Das durch Nitrirung des Dimethylanilins mit verdünnter Salpetersäure resultirende Rohproduct giebt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Tetra- und Trinitromonomethylanilin. Diese lassen sich durch Toluol oder heiſsen Alkohol von einander trennen, in welchen Flüssigkeiten das Trinitroderivat unlöslich ist. Diese Verbindung wird nur von sehr starker Kalilauge angegriffen, wobei Methylamin entsteht, sowie salpetrige Säure, Salpetersäure und wahrscheinlich Dinitrophenol. Bei gleicher Behandlung verhält sich das Tetranitromonomethylanilin analog; es liefert Pikrinsäure. Wird das Trinitromonomethylanilin mit wenig Phenol, Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin oder Nitrobenzol gekocht, so entsteht *Tetranitrodimethylazobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)-(CH_3)NC_6H_3(NO_2)_2$. Wendet man, was am zweckmäſsigsten ist, Phenol an, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Durch Auskochen derselben mit Alko-

hol und einmaliges Umkrystallisiren aus Phenol resultirt der Körper in feuerrothen, feinen Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heifsem Phenol löslich sind. Dieselben färben sich oberhalb 200° allmählich dunkler bis zur völligen Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird die Verbindung glatt in das Trinitromonomethylanilin verwandelt. Kochende Kalilauge, sowie Zinn und Salzsäure lassen den Azokörper unverändert. — Wird *Monomethylanilin* (10 g) mit einem Gemische von Salpetersäure (100 g) und Wasser (50 g) vorsichtig bis auf 60° erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün und dann plötzlich braun. Das in Alkohol vollständig lösliche, ölige, schwarze Reactionsproduct giebt durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wiederum das obige Trinitromonomethylanilin.

P. van Romburgh[1]) machte Mittheilungen über das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens[2]) — Der von Letzterem aus Seinem angeblichen *Dinitrophenylmethylnitroamin* mit Phenol erhaltene rothe Körper[2]) wäre nicht als *Tetranitrodimethylazobenzol*, sondern als *Tetranitrodimethylhydroazobenzol* zu bezeichnen, wenn man die von Mertens[2]) angegebene Formel $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)-(CH_3)N(NO_2)_2C_6H_3$ dieses Productes als die richtige auffafst (siehe unten). — Wird *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmonomethylnitroamin*), $C_6H_2(NO_2)_{3[2,4,6]}N_{[1]}(CH_3, NO_2)$[3]), mit Phenol gekocht und die rothbraune Lösung in Alkohol gegossen, so scheidet sich bei einigem Stehen *Trinitromonomethylanilin* (*Methylpikramid*), $C_6H_2(NO_2)_3NH(CH_3)$[4]) aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 111° schmilzt. — Bei gleicher Behandlung liefert *Trinitrophenylmonoäthylnitroamin* (*Tetranitromonoäthylanilin*[5]) das *Trinitromonoäthylanilin* (*Aethylpikramid*) vom Schmelzpunkte 84°[6]). Letzteres geht, wie seine *Homologen*, beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) vollständig und ohne Gasentwickelung in das Nitroamin über. — Der oben erwähnte rothe Körper von Mertens[2])

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 240. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f. 1883, 704. — [4]) Daselbst S. 705. — [5]) Daselbst S. 704, 707. — [6]) Daselbst S. 706.

löst sich ebenfalls in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) ohne Entwickelung von Gasen oder rothen Dämpfen auf, indem er glatt und sofort in *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (*Trinitromonomethylanilin*, *Methylpikramid* [1]) übergeht. — Derselbe stellte nach dem Verfahren von Michler und Pattinson [2]) durch Erhitzen von Dimethylanilin mit concentrirter Schwefelsäure *Tetramethylbenzidin* dar und behandelte dieses mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Körper resultirte, der sehr dem vermeintlichen *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens [3]) ähnelte. Beim Kochen dieses Productes mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 ergab sich das angebliche *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* von Mertens [3]), und aus letzterem durch Kochen mit Phenol der auf gleiche Weise von Diesem aus Seinem Dinitrophenylmonomethylnitroamin gewonnene rothe Körper $C_{14}H_{12}N_6O_8$. Diese letztere Substanz kann im Schmelzröhrchen einige Secunden lang auf 290° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Kalte, rauchende Salpetersäure löst sie ohne Gasentwickelung auf und erzeugt glatt ein gelbes *Nitroamin*, welches bei 230 bis 231° explodirt. Entgegen den Angaben von Mertens [3]) wird jener rothe Körper durch Zinn und Salzsäure langsam angegriffen und gelöst. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bisweilen beim Erkalten weiſse Krystalle aus. Auch das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* und das sogenannte *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (Mertens) werden nur schwer reducirt. Romburgh hält das Isodinitrodimethylanilin von Mertens, sowie die von Diesem beschriebenen Derivate jenes Körpers für Abkömmlinge des *Benzidins*. Das Isodinitrodimethylanilin wäre ein *Tetranitroderivat*, $C_{16}H_{16}N_6O_8$, des *Tetramethylbenzidins*, welches letztere bei dem Arbeitsmodus von Mertens durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure aus dem Dimethylanilin hervorgegangen sein würde. Das obige rothe Product aus dem sogenannten Dinitrophenylmonomethylnitroamin und Phenol wäre ein *Tetranitrodimethylbenzidin*, $C_{14}H_{12}N_6O_8$.

---

[1]) JB. f. 1883, 705. — [2]) JB. f. 1881, 467. — [3]) Dieser JB. S. 823.

R. Möhlau[1]) studirte die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf *p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat*. 200 g des letzteren wurden mit 1000 g der ersteren (spec. Gewicht 1,2) allmählich auf 100 bis 105° erhitzt, wobei die Farbe der Lösung nach und nach von Dunkelgelb in Rothgelb überging. Die Reaction beansprucht nach völliger Auflösung des Salzes etwa noch 1/4 Stunde und ist beendet, sobald eine Probe der Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Alkalilauge kein Nitrosodimethylanilin mehr abscheidet. Die nach 24stündigem Stehen des Reactionsproductes abgeschiedenen farblosen Krystalle erwiesen sich als *salzsaures p-Dichlor-p-phenylendiamin*. Aus ihrer wässerigen Lösung scheidet Ammoniak das freie *p-Dichlor-p-phenylendiamin*, $C_6H_2(NH_2)_{2[1 u. 4]}(Cl)_{2[2 u. 5]}$, ab, welches aus siedendem Wasser in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt diese Base *p-Dichlorchinon* (Schmelzpunkt 159°), $C_6H_2Cl_2O_2$; in verdünnter salzsaurer Lösung führt Chlorkalk dieselbe in *Dichlorchinondichlordiimid*, $C_6H_2Cl_2$=[–NCl–NCl–], über, welches aus Aether in farblosen, bei 134 bis 135° schmelzenden, theilweise schon früher sublimirenden Prismen krystallisirt. — Die Mutterlauge von den obigen Krystallen des salzsauren p-Dichlor-p-phenylendiamins schied beim Eintragen in 1500 g Natronlange vom spec. Gewicht 1,4 ein schweres dunkles Oel ab, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen dieses Auszuges durch Verdunstenlassen des letzteren isolirt wurde. Das Oel zersetzt sich bei 130 bis 140° unter gewöhnlichem Drucke total, indem sich eine poröse Kohle und gelbliche, penetrant riechende Dämpfe erzeugen. Unter nur 4 mm Quecksilberdruck ging die Hauptmenge des Oeles bei 220° über, während der Rückstand sich vollständig zersetzte. Das Destillat ging nunmehr unter Luftdruck zum gröfseren Theile bei 257 bis 258° über und ein kleinerer Theil zwischen 260 und 270°. Der Rest zersetzte sich wiederum vollständig. Bei nochmaliger Rectification der Fraction vom Siedepunkt 257 bis 258° im Wasserstoffstrome entstand *Dimethyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}N_{[4]}(CH_3)_2$,

[1]) Ber. 1886, 2010.

n Spuren des letzteren in einer wässerigen Lösung nachzu-
eisen, kocht man diese in einem Reagensglase auf, welches
ırch ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Fil-
rchen verschlossen ist. Namentlich beim Abkühlen färbt sich
e Spitze des letzteren grün, wenn jene Base vorhanden ist.
us letzterer liefs sich einerseits durch Kaliumdichromat und
:hwefelsäure Benzochinon (Schmelzpunkt 116°), andererseits
ıch bekannten Methoden [1]) das *Methylenblaujodid*, $C_{16}H_{18}N_3SJ$,
winnen. Der Rückstand von der Destillation des Dimethyl-
-phenylendiamins gab bei der Oxydation mit Kaliumdichromat
ıd Schwefelsäure neben Spuren von Chinon nur das p-Dichlor-
ıinon vom Schmelzpunkt 159°. Als die verdünnte, salzsaure
ösung jenes Rückstandes mit Chlorzink versetzt, mit Schwefel-
asserstoff gesättigt, mit Eisenchlorid oxydirt und mit Chlorzink
efällt wurde, resultirte ein *Dichlormethylenblau* und aus diesem
ıit Jodkalium ein *Dichlormethylenblaujodid*, $C_{16}H_{16}N_3SCl_2J$, wel-
hes aus heifsem Wasser in, dem gewöhnlichen Methylenblau-
odid ähnlichen, bronceglänzenden Nadeln krystallisirte. Jene
ber 258° siedenden Antheile des Basengemisches enthielten
lemnach vorwiegend *Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin*,
$C_6H_2(Cl)_{2[2\,u.\,5]}(NH_2)_{[1]}N_{[4]}(CH_3)_2$. Beim Uebergange in Dichlor-
nethylenblau büfst je 1 Mol. dieser Base 1 At. Chlor ein. Dem
Leukokörper des Dichlormethylenblaus kommt wahrscheinlich
die Constitution zu: $NH=[-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-$,
$-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-]=S$. — Salzsäure wirkt
nach Vorstehendem gleichzeitig reducirend und chlorirend auf das
p-Nitrosodimethylanilin ein, und zwar gemäfs der Gleichung:
$(CH_3)_2NC_6H_4(NO) + 4HCl = (CH_3)_2NC_6H_4(NH_2) + H_2O + 4Cl$
$= (CH_3)_2NC_6H_2Cl_2(NH_2) + H_2O + 2HCl$, indem Dimethyl-p-pheny-
endiamin und Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin entstehen.
etzteres geht partiell weiter in Di-p-chlor-p-phenylendiamin über.

A. Groll [2]) erhielt bei der Nitrirung von *Dimethylanilin* in
egenwart von Schwefelsäure, entgegen den Angaben von Nöl-

---

[1]) JB. f. 1883, 1819. — [2]) Ber. 1886, 198.

ting und Collin[1]), neben dem *p-Mononitrodimethylanilin* s
auch das m-Derivat, und zwar dieses in überwiegender Me
200 g Dimethylanilin wurden unter starker Kühlung in 40
Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, und wurde danach ein
gekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° B. und 6
Schwefelsäure von 66° B. tropfenweise hinzugefügt, derart,
die Temperatur nicht über + 5° stieg. Die nach 46 stündi
Stehen in Eiswasser (10 l) gegossene Flüssigkeit liefs das p-Nitr
methylanilin ausfallen. Ein Rest an letzterem wurde durch
sichtigen Zusatz von Sodapulver niedergeschlagen. Eine gröfs
Menge kohlensaures Natrium fällt sodann das *m-Mononitrodimet*
anilin, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$, neben schwefelsaurem Natrium
Man erschöpft den Niederschlag mit heifsem Alkohol, aus d
das neue Nitroderivat in grofsen, rothen, bei 60 bis 61° schm
zenden und bei 280 bis 285° unter partieller Zersetzung des
lirenden Prismen auskrystallisirt. Dasselbe liefert zwar auch
Chlorhydrat, besitzt aber schwächere basische Eigenschaften
die entsprechende Aethylverbindung (siehe unten). 200 g Dimeth
anilin lieferten 50 bis 60 g reines p- und 160 bis 170 g rei
m-Nitrodimethylanilin. — Als mit *Diäthylanilin* in der vorsteh
für das Dimethylanilin beschriebenen Weise verfahren wu
entstand ebenfalls in überwiegender Menge *m-Mononitrodiäth*
anilin, $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$, neben *p-Mononitrodiäthylanilin*[2]). D
letztere zeigte die von Lippmann und Fleifsner[2]) angegeben
Eigenschaften. Das m-Derivat wurde dem erhaltenen Gemis
mit Glaubersalz durch Aether entzogen. Es bildete ein t
gelbes, bei 288 bis 290° siedendes, in Salzsäure mit röthlich
Farbe leicht lösliches, durch Wasser wieder theilweise fällbar
Oel. Sein *Chloroplatinat* krystallisirt schwieriger als dasjeni
des p-Derivates. — Durch vorsichtige Reduction des m-Nitr
dimethylanilins mit Eisen und Salzsäure in der Hitze, Ausfäll
des Eisens mit Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Desti
lation des getrockneten Verdunstungsrückstandes des letzteren i
Wasserstoffstrome resultirte *m-Monoamidodimethylanilin* oder I

---

[1]) JB. f. 1884, 662. — [2]) JB. f. 1883, 756.

thyl-m-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$, als ein Oel vom
ec. Gewicht 0,995 bei 25°, das unter 740 mm Barometerdruck
i 268 bis 270° überging. Dasselbe färbte sich an der Luft
sch dunkel, erstarrte bei — 15° nicht, löste sich leicht in Salz-
ure und ergab damit, wie mit Schwefelsäure, gut krystallisirende
lze, namentlich mit letzterer. Mit salpetriger Säure entsteht
s der Base ein dem Bismarckbraun sehr ähnlicher *Farbstoff*.
s mit Diazobenzolchlorid zu erhaltende *Dimethylchrysoïdin-
lorid* krystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln und färbt die
erische Faser etwas röther als Chrysoïdin. — In gleicher Weise
e die Methylverbindung verhält sich m-Nitrodiäthylanilin gegen
scirenden Wasserstoff. Das analog bereitete *m-Monoamidodi-
ylanilin* resp. *Diäthyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$,
ein schwach gelbes, bei 276 bis 278° siedendes Oel, welches mit
z- und Schwefelsäure krystallisirende Salze liefert und an der
ft schnell dunkel wird. Dasselbe reagirt ebenfalls mit sal-
triger Säure und Diazobenzolchlorid. — Aromatische Aldehyde
rken sehr heftig auf die beschriebenen m-Derivate ein.

E. Nölting [1]) bemerkt bezüglich der Mittheilung Groll's [2])
er das Auftreten von *m-Mononitrodimethylanilin* beim Nitriren
s Dimethylanilins in Gegenwart von Schwefelsäure, dafs Er
d Collin [3]) bei Ihren früher angestellten Versuchen die Mutter-
ugen von dem durch Wasserzusatz direct ausgefällten p-Mono-
itrodimethylanilin nicht weiter untersucht hätten. Die neuer-
ings angestellten Versuche Desselben bestätigten die Angaben
roll's über jenes m-Derivat, welches in reichlicher Menge
uftrat.

W. Städel und H. Bauer [4]) haben die Methylirung des
-*Mononitroanilins* ausgeführt. Die über das dabei entstehende
-*Mononitrodimethylanilin* gemachten Beobachtungen stimmen
denjenigen von Groll [5]) und Nölting [6]) vollkommen überein.
ädel und Bauer machten für die Darstellung des m-Mono-

[1]) Ber. 1886, 545. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f.
662. — [4]) Ber. 1886, 1939. — [5]) Dieser JB. S. 828. — [6]) Siehe die
e Abhandlung.

nitrodimethylanilins von Ihrer [1]) Erfahrung Gebrauch, dafs Anwendung der *Bromhydrate* die *Alkylirung aromatischer Bas* bei erheblich niedrigerer Temperatur erfolgt, als mit den Chlo hydraten. Bromwasserstoffsaures m-Nitranilin wurde eini Stunden mit Methylalkohol erhitzt, wobei leicht bromwassersto saures m-Nitrodimethylanilin und *Trimethyl-m-nitrophenylamm niumbromid* entstanden. Letzteres geht beim Kochen mit Silbe oxyd und Wasser, sowie Eindampfen der resultirenden Lösun leicht in m-Nitrodimethylanilin über. Nebenher bilden sich dab geringe Mengen von Trimethylamin und m-Nitrophenol. — Da *bromwasserstoffsaure m-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH_2.HBr$ [2]) ergiebt sich durch Lösen von fein vertheiltem m-Nitroanili (1 Mol.) in kalter 45 procentiger Bromwasserstoffsäure (etwa mehr als 1 Mol.) und Erkaltenlassen der heifs gewordene Flüssigkeit in grofsen, glänzenden, blätterigen Krystallen. Dies werden leicht von Wasser aufgenommen und in dieser Lösun beim Erhitzen theilweise zersetzt, indem sich m-Nitroanilin al grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet. — Behuf der Methylirung erhitzt man, sofern man vorwiegend *m-Mononitr dimethylanilin* erzeugen will, 1 Mol. jenes Salzes mit etwas meh als 2 Mol. Methylalkohol auf 100°, nicht höher. Es entsteh unter diesen Verhältnissen nur wenig Trimethyl-m-nitrophenyl ammoniumbromid. Will man zugleich gröfsere Mengen des letztere erhalten, so ist es am besten, m-Nitroanilinbromhydrat mit etwa mehr als 3 Mol. Methylalkohol etwa acht bis zehn Stunden i Wasserbade zu erhitzen. Die resultirende, farblose Krystallmass liefert durch Erwärmen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure ein Lösung von m-Nitrodimethylanilin und einen Rückstand von reine *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Br$ Der letztere Körper löst sich nicht leicht in Wasser und e scheint aus solchem in schönen, farblosen Säulen. Kochend Wasser zersetzt ihn nicht. Frisch gefälltes Chlorsilber führ denselben in heifser, wässeriger Flüssigkeit rasch und vollstän in *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumchlorid*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Cl$

[1]) JB. f. 1883, 708. — [2]) Daselbst S. 686.

er, welches sich beim Erkalten in schönen, dem Bromide sehr nelnden, farblosen, säulenförmigen Krystallen ausscheidet. isch gefälltes Silberoxyd und langsamer auch Bleioxyd liefern Gegenwart von Wasser mit den beiden vorstehend genannten örpern eine schwach gelbrothe, deutlich nach Trimethylamin echende und stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Diese zieht sch Kohlensäure aus der Luft an und giebt beim Kochen -*Nitrodimethylanilin.* Die Isolirung des jedenfalls in der Lösung thaltenen *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrats* gelang nicht. e Flüssigkeit gab beim Eindunsten, in möglichst geringer Wärme d später über Aetzkali, neben Krystallen von m-Nitrodimethyl-ilin und einem, *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumcarbonat* ent-ltenden, dunkelrothen Syrup, sehr geringe Mengen in Wasser cht löslicher, grüner Krystalle, die nicht untersucht werden nnten. Während des Einengens trat deutlicher Trimethylamin-ruch auf. Als eine aus dem Bromide der Ammoniumbase und r molekularen Menge kohlensauren Silbers dargestellte wässerige ösung jenes Carbonats vorsichtig verdunstet wurde, traten im esentlichen die gleichen Erscheinungen auf; nur bildeten sich e grünen Krystalle nicht und der Geruch nach Trimethylamin ar nur äufserst schwach. Die grünen Krystalle hielten Dieselben fangs für das *m-Nitrophenolsalz* des *Trimethyl-m-nitrophenyl-ammoniumhydrats* (S. 832). Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auf-ssung untersuchten Sie, ob bei der Zersetzung des Ammonium-romides mit Silberoxyd und Wasser auch m-Nitrophenol entsteht. u diesem Zwecke wurde die Reactionsflüssigkeit in einer Retorte ark eingedampft, das zur Entfernung des m-Nitrodimethylani-ns wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Destillat mit Salzsäure utralisirt und gleichfalls eingedampft. Dabei resultirte eine mhafte Menge des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumchlorids Krystallen. Die Mutterlauge lieferte mit Platinchlorid zuerst in ön gelben Blättern das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Cl]_2$ tCl_4, des Ammoniumchlorids und das Filtrat von diesem Körper langsamem Verdunsten eine kleine Menge des Chloroplati-ts des Trimethylamins. Der obige Destillationsrückstand der sung der Ammoniumbase gab nach dem Neutralisiren mit Salz-

säure an Aether *m-Mononitrophenol* (Schmelzpunkt 97 bis 98°) a während in der wässerigen Flüssigkeit das Chlorid der Ammonium base verblieb. — Das *m-Mononitrodimethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$ wird leicht und glatt durch kurzes (zweistündiges) Erhitzen de wässerigen Lösung des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrat auf 150° gebildet. Den Angaben Groll's[1]) über den Körpe fügen Dieselben hinzu, dafs er ziemlich leicht mit Wasserdamp flüchtig sei und aus Benzol oder besser aus Aether in pracht vollen, grofsen, monoklinen Krystallen erscheine. Zufolge de krystallographischen Untersuchung von Seiten A. Keller's be trägt die Neigung der Klinodiagonale 59° 09′ und ist $\bar{a} : \bar{b}$: = 0,9123 : 1 : 0,6758. Die beobachteten Formen waren A un $B = \infty P$, $a = P$, $o = 0 P$, $b = \infty P$, $b' = \infty P$ und $a' = m P$ Die Krystalle waren lang säulenförmig nach A und unvollkomme spaltbar. Die gemessenen Winkel betrugen $A : A = 103°$ 48 $A : a = 120° 28'$ und $a : a = 113° 41' 30''$. Den Schmelzpunk des m-Nitrodimethylanilins fanden Dieselben zu 59 bis 60°. — Zin und Salzsäure reduciren die Verbindung leicht zu *m-Amido dimethylanilin*, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ [2]). Das *Chlorzinndoppelsal* des letzteren ist leicht löslich. Das daraus erhaltene *Chlorhydra* $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 . HCl$, bildet schöne prismatische Krystalle Die freie Base erstarrt bei — 20° noch nicht und siedet be 258°. Das aus ihr mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetyl m-amidodimethylanilin*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)N(CH_3)_2$, erscheint au verdünntem Weingeist in sehr schönen, bei 87° schmelzende Nadeln. — Vermischt man eine in der Kälte frisch bereitete wässe rige Lösung von Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrat mi der äquivalenten Menge m-Nitrophenol, so scheiden sich beim Stehen schöne, grofse, orangerothe Tafeln des *m-Nitrophenolsalzes* $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}(CH_3)_3-O_{[3]}C_6H_4(NO_2)_{[1]} . 3 H_2O$, des *Trimethyl m-nitrophenylammoniumhydrats* aus. Dieser Körper löst sich ziemlich leicht und unzersetzt in Wasser. Er schmilzt bei 6 Die oben erwähnten grünen Krystalle konnten nicht die gleich Substanz vorstellen.

---

[1]) Siehe Groll a. a. O. und Nölting a. a. O. — [2]) Siehe Groll a. a.

V. Merz und W. Weith [1]) haben ein *Dithio-* und ein *Dioxy-*
...at des *Dimethylanilins* dargestellt. Die betreffenden Ver-
...he reichen nach Angabe von V. Merz um etwa acht Jahre
...ück. Sie wurden von Hanimann [2]) sowie Diesem und Han-
...rt [3]) vorgenommen und waren bis jetzt nur vorläufige Mit-
...ilungen über dieselben erschienen. Chlorschwefel reagirt mit
...ethylanilin heftig unter Bildung einer dunklen Masse. Es
...daher angezeigt, mit Benzol oder besser mit Petroleumäther
...verdünnen. Chlorschwefel (1 Mol.) wurde in etwa 8 Vol.
...oleumäther gelöst und langsam einer in gleicher Weise be-
...ten Lösung von Dimethylanilin (3 Mol.) hinzugefügt. Es ent-
...d sofort ein flockiger, gelber Niederschlag, der sich in Folge der
...er Reaction frei werdenden Wärme theilweise wieder löste und
... Erkalten in Nadeln auskrystallisirte. Die Fällung bestand
...tsächlich aus schwefelhaltiger Substanz und salzsaurem Di-
...ylanilin. Der getrocknete Körper wurde in Salzsäure gelöst,
...lkalilauge versetzt und erhitzt, um das Dimethylanilin zu ver-
... Der ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch.
...urde mit etwas warmem Weingeist gewaschen und zweimal aus
...kochenden Lösungsmittel umkrystallisirt. Die resultirenden
...n, gelben, stark glänzenden Nadeln schmolzen bei 118°.
...ausbeute belief sich auf bis zu 50 Proc. vom Gewichte des
...hylanilins. Der Körper war das *Dithiodimethylanilin*,
...$H_4N(CH_3)_2]_2$ [4]). Er löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff,
...er in heifsem Benzol, Alkohol, Petroleumäther und Aether,
... in siedendem Wasser, leicht in concentrirten oder ver-
...n Säuren. Das Dithiodimethylanilin hat nur schwach
...en Charakter. Das salzsaure Salz scheidet beim Digeriren
...asser viel Base ab. Die *Salze* krystallisiren nicht oder
...hwer. Das *Chlorhydrat*, *Nitrat* u. s. w. resultiren nur als
...he, gummiartige, gefärbte Massen. Die Lösung der Base
...säurehaltigem, wässerigem Alkohol giebt mit Platinchlorid
...Flocken eines einfachen *Additionsproductes*, $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$

...er. 1886, 1570. — [2]) JB. f. 1877, 470. — [3]) Ber. 1879, 681. — [4]) JB.
... 470.

. $PtCl_4$. Concentrirte Salzsäure wirkt bei 190° kaum a
Base ein. Bei etwa 210 bis 220° entsteht Chlormethyl, bei
höherer Temperatur auch Schwefelwasserstoff. Aus dem Rea
producte liefs sich *Thioanilin* nicht isoliren, obgleich sein
riger Auszug mit Chlorwasser und Kaliumdichromat die
tionen dieser Base gab. Mit überschüssigem Kupferpulver
Dithiodimethylanilin sehr langsam bei 200°; bei etwa 230°
sich reichlich Schwefelkupfer und Dimethylanilin neben ge
Mengen eines in Wasser nicht löslichen *Körpers*, der aus
geist in farblosen, an der Luft bald dunkel werdenden Blä
erscheint und nicht näher untersucht wurde. — Wird di
holische Lösung des Dithiodimethylanilins mit concent
Ammoniak und der berechneten Menge salpetersauren
gelinde erwärmt, so fällt rasch aller Schwefel als Silberverb
aus. Das Filtrat enthält *Dioxydimethylanilin*, $O_2[C_6H_4N(CH$
zu dessen Reingewinnung man eindampft, mit verdünnte
säure aufnimmt, mit Thierkohle entfärbt und mit Am
fällt. Der so resultirende, flockige, gelbgrüne Niederschlag
aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen,
schwach gelblichen, seideglänzenden Nadeln oder ausnahm
Blättchen schmelzen bei 20,5° und lösen sich schwer in h
Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.
laugen verändern den Körper wenig, Säuren lösen ihn leic
Die basischen Eigenschaften sind deutlich ausgeprägt. K
lisirte *Salze* liefsen sich aber nicht gewinnen. Das Di
methylanilin wurde aus dem Dithiodimethylanilin auch
Behandlung mit Eisenchlorid in warmer, concentrirter, salz
Lösung erhalten. In Folge einer Nebenreaction entstand
aber auch Schwefelsäure. Ein Ueberschufs an Eisenchlori
anhaltendes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst das Di
methylanilin zu Chinon weiter oxydirt wird. Natriuman
führt in alkoholischer Flüssigkeit das Dioxydimethylanilin i
in wässerigen Alkalilaugen lösliche *Substanz* über. — A
Dithiodimethylanilin mit der berechneten Menge Zinn u

[1]) Ber 1879, 681.

ncentrirter Salzsäure gelinde erwärmt wurde, trat etwas hwefelwasserstoff und Dimethylanilin auf. Das Filtrat schied im Erkalten ein farbloses, nicht erstarrendes, mit Wasserimpfen nicht flüchtiges, in Natronlauge leicht lösliches und auf ılzsäurezusatz wieder ausfallendes Oel ab. Die alkalische Aufsung setzte an der Luft wieder Dithiodimethylanilin ab. Sie ıthielt ohne Zweifel *Dimethylamidothiophenol*, $HSC_6H_4N(CH_3)_2$. m letzteres zu isoliren, wurde von dem Producte der Reduction es Dithiodimethylanilins in einer Kohlensäureatmosphäre die berstehende salzsaure Flüssigkeit abgezogen und der Bodensatz it ausgekochtem, kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen. Das ch so ergebende farblose Oel enthielt aber stets etwas Dithioimethylanilin. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit koholischer Bleizuckerlösung ergab sich eine braunrothe, gelatise Fällung, die bei längerem Stehen in mennigrothe Blättchen ierging. Diese bildeten die *Bleiverbindung* $PbS_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ s Dimethylamidothiophenols. Die Reduction des *Dithiodimethylılins* mit Natriumamalgam, welche leicht erfolgt, liefert die ımlichen Resultate. Bei Luftzutritt in Gegenwart von etwas sigsäure oxydirt sich die Bleiverbindung unter Rückbildung des thiodimethylanilins.

W. Schweitzer [1]) berichtete Näheres [2]) über *Aethyl-p-phenyıdiamin*. Zur bequemen Darstellung von *p-Mononitroäthylanilin* [3]) hitzt man p-Mononitroanilin (14 g) mit Bromäthyl (11 g) und ıli (6 g) in alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden auf 100 s 110°, giefst in viel Wasser und krystallisirt das Niederfallende ıs wenig Alkohol um. Die schönen, schwefelgelben Säulen des -Nitroäthylanilins, $C_6H_4(NO_2)NHC_2H_5$, zeigten einen charakristischen, blauvioletten Flächenschimmer und schmolzen bei °. Die Ausbeute war eine sehr gute. Das Nitroderivat wurde it Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete Zinndoppellz mit Kalilauge zerlegt und das Aethyl-p-phenylendiamin, $H_4(NH_2)NHC_2H_5$, mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verjagen

---

[1]) Ber. 1886, 149. — [2]) Nölting und Collin, JB. f. 1884, 662. — JB. f. 1883, 704; f. 1884, 662.

des Lösungsmittels stellt man das *Chorhydrat* dar, welches *Chloroplatinat*, $C_6H_4(NH_2, NHC_2H_5).2HCl.PtCl_4$, in kleinen, ben Nädelchen lieferte. Das aus dem Chlorhydrate durch Des lation mit Kalilauge und Wasserdampf erhaltene freie Aeth p-phenylendiamin bildete ein hellgelbes, geruchloses Oel, welc sich sehr bald bräunte und dickflüssig, aber auch bei star Abkühlung nicht fest wurde, bei 261 bis 262° (746 mm Ba meterstand, uncorr.) siedete und sich leicht in Benzol, Alkol Aether, schwerer in Wasser löste. Wird die Base zusammen Phenolen oxydirt, so entstehen schöne *Indophenolfarbstoffe*. gewöhnlichem *Phenol* entsteht ein *Farbstoff*, der ein dunkelbla Pulver bildet und Seide im „gebrochenen" Seifenbade schön dunl blau färbt. Der mit *α-Naphtol* erhaltene *Farbstoff* färbte Se dunkelkornblumenblau, der mit *β-Naphtol* gewonnene röthlic der mit *Resorcin* resultirende schwarzblau.

A. Mandl [1]) stellte *Nitrosodipropylanilin* und dessen *Cy hydrin* dar. — 50 g *Dipropylanilin* [2]) aus normalem Propylal hol (Gährungspropylalkohol) wurden in 100 g concentrirter Sa säure gelöst, 400 ccm Wasser hinzugefügt und unter gu Abkühlung langsam 21,5 g salpetrigsaures Natrium eingetrag Das unter fortgesetzter Kühlung durch Soda ölig abgeschied Nitrosodipropylanilin, $C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2$, erstarrte bald. bildete nach dem Waschen mit Wasser, Absaugen auf Thonpl ten und Krystallisiren aus Ligroïn smaragdgrüne, bei 42° schm zende, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ben lösliche Krystalle. Beim Kochen mit verdünnten Alkalilau zerfällt der Körper in Nitrosophenol und Dipropylamin. Ue die krystallographische Untersuchung dieses Körpers du E. Palla wurde an anderer Stelle [3]) berichtet. Das aus ei salzsauren Lösung des Nitrosokörpers abgeschiedene *Chloropl nat*, $[C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2.HCl]_2.PtCl_4$, ist ein hellbrauner, k stallinischer Niederschlag, der sich aus verdünnter Salzsä umkrystallisiren läfst. — Zur Darstellung des *Cyanhydrins*

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 99. — [2]) JB. f. 1882, 581. — [3]) Vgl. die folg Abhandlung.

Nitrosodipropylanilins wurde letzteres (1 Mol.) in Weingeist gelöst, alkalifreies Cyankalium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung hinzugefügt, sodann einige Zeit gekocht, zur Trockne verdampft, in Weingeist gelöst, nochmals etwas Cyankalium hinzugesetzt und die Operation wiederholt. Der mit Wasser gewaschene Rückstand gab, nach Zusatz von Alkohol, bei langem Stehen Krystalle, die aus Weingeist umkrystallisirt wurden. E. Palla hat dieselben krystallographisch untersucht und darüber auch an anderer Stelle [1]) berichtet. Das *Cyanhydrin*, $C_{25}H_{37}N_5O_2$, schmilzt bei 140°, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, mit rother Farbe in Salzsäure. Beim Verdampfen der letzteren Lösung tritt Zersetzung ein. Bei der Reduction des Cyanhydrins mit Zink und Salzsäure wird die Lösung sofort farblos und es entstehen ameisensaures Ammonium und *Dipropylphenylendiamin*, gemäfs der Gleichung $C_{25}H_{37}N_5O_2 - 4H_2 = NH_4CHO_2 + 2[C_6H_4(NH_2)N(C_3H_7)_2]$. Mandl legt hiernach dem Cyanhydrin die Constitution CHN $=[-NO-C_6H_4N(C_3H_7)_2, -NOC_6H_4N(C_3H_7)_2]$ bei.

Nach E. Palla [2]) gehören die grünen Krystalle des *Nitrosodipropylanilins*, $C_{12}H_{18}N_2O$, von Mandl [3]) dem asymmetrischen Systeme an. $a:b:c$ war $= 0{,}5759 : 1 : 0{,}2767$; $\alpha = 81^0 25'$; $\beta = 85^0 16'$ und $\gamma = 89^0 36'$. Von Flächen wurden beobachtet: (100) $\infty\bar{P}\infty$, (010) und (0$\bar{1}$0) $\infty\breve{P}\infty$, (110) $\infty P'$, (1$\bar{1}$0) und ($\bar{1}$10) $\infty' P$, (10$\bar{1}$) $,\bar{P},\infty$, (101) und ($\bar{1}$0$\bar{1}$) $'\bar{P}'\infty$. Die gemessenen Winkel sind: (100):(101) $= 67^0 57'$ und (100):(10$\bar{1}$) $= 60^0 17'$. Die Spaltbarkeit erwies sich vollkommen nach t (101). Die Spaltungsflächen fluoresciren schön stahlblau. — Das *Cyanhydrin* [3]) des Nitrosodipropylanilins erscheint nach Demselben [4]) in kleinen rubinrothen Krystallen des asymmetrischen Systems. $a:b:c$ ist $= 0{,}8068 : 1 : 1{,}9993$; $\alpha = 96^0 27'$; $\beta = 95^0 52'$ und $\gamma = 81^0 28'$. Von Flächen wurden beobachtet: (001) $0P$, (101) $'\bar{P}'\infty$,

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 61; Monatsh. Chem. 7, 100. — [3]) Vgl. die vorstehende Abhandlung. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 62; Monatsh. Chem. 7, 102.

$(10\bar{1})\,,\bar{P},\infty$, $(011)\,,\breve{P}'\infty$ und $(01\bar{1})\,'\breve{P},\infty$. Die Winkel waren: $(001):(101) = 63^0 52'$; $(001):(\bar{1}01) = 72^0 28'$; $(001):(0\bar{1}1) = 68^0 10'$; $(011):(01\bar{1}) = 52^0 45'$; $(10\bar{1}):(01\bar{1}) = 90^0 04'$ und $(101):(0\bar{1}1) = 72^0 45'$.

M. Philip [1]) untersuchte die Einwirkung von *o-Toluidin* auf *Hydrochinon* und *Resorcin*. — Wenn man Hydrochinon, o-Toluidin und Chlorcalcium (gleiche Theile) etwa zehn Stunden auf 240 bis 250° erhitzt, von dem nahezu erkalteten Producte die obere Schicht abgiefst und diese im Wasserstoffstrome destillirt, so geht zunächst o-Toluidin und Hydrochinon, und dann von etwa 350 bis 420° ein hellbraunes Oel über, während ziemlich viel Harz zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation, Lösen der bei 350 bis 360° übergehenden, langsam erstarrenden Antheile in warmem Benzol, Ausfällen dunkler Flocken und öliger Theile durch Petroleumäther und freiwilliges Verdunstenlassen des Filtrates resultirten wenig gefärbte Krystalle. Letztere waren nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Petroleumäther ganz weifs und bildeten das *p-Oxyphenyl-o-tolylamin*, $NH(C_7H_7, C_6H_4OH)$ (Ausbeute 40 Proc. der theoretischen). Diese Verbindung stellt weifse Blättchen oder flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 90° vor. Sie destillirt im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 366 bis 368° (corrig.). Wasser löst in der Kälte fast nicht, in der Hitze schwer, während Alkohol, Aether und Eisessig schon in der Kälte leicht aufnehmen, ebenso wie warmes Benzol. Petroleumäther nimmt nur sehr wenig, verdünnte Alkalilauge leicht, heifse verdünnte Salzsäure mäfsig leicht, die kalte oder concentrirte Säure dagegen nur schwer auf. Die alkalischen Lösungen werden rasch dunkel und geben bei längerem Stehen oder beim Erwärmen Geruch nach Isonitril und harzige Abscheidungen. In der farblosen Lösung des Oxyphenyltolylamins erzeugt wenig Salpetersäure eine braune bis braunrothe Färbung. Als Hydrochinon direct mit 3 bis 4 Thln. o-Toluidin etwa 14 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt wurde, bildeten sich über 30 Proc. der theoretischen Ausbeute an p-Oxyphenyl-o-tolylamin. Letzteres entsteht ferner schon beim ein-

[1]) J. pr. Chem. [2] **34**, 57.

hen Kochen der beiden Körper am Rückflufskühler. Das *Chlor-drat*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt aus einer ätherischen Lösung des xyphenyltolylamins beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff verfilzten, feinen, schwach bläulichweifsen Nädelchen aus. An uchter Luft dissociirt das Salz schnell. *Dimethyl-p-oxyphenyl-tolylamin*, $N(CH_3, C_7H_7, C_6H_4OCH_3)$, ergiebt sich, wenn man Oxyphenyl-o-tolylamin mit 2 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und wenig ethylalkohol drei Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. Das ohproduct wurde mit verdünnter Alkalilauge geschüttelt, mit ther aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand in Benzol löst, durch Petroleumäther von dunklen Antheilen befreit, das trat verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome destil-t, wobei das Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin bei 335 bis 336° rr.) überging. Dasselbe bildete ein zähes, gelbliches, an der ft rasch braun werdendes, in Alkohol, Aether und Benzol on in der Kälte leicht lösliches Oel, welches mit Benzotri-orid und Chlorzink in gelinder Wärme einen grünen, in Alko-löslichen *Farbstoff* lieferte. — *Formyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*, CHO, C_7H_7, C_6H_4OH), resultirt durch Kochen von p-Oxy-nyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisensäure und etwas eisensaurem Natrium, Eingiefsen in viel Wasser und wieder-tes Umkrystallisiren des ausfallenden, dunklen, bald erstarren-Oeles aus verdünntem, warmem Alkohol in weifsen, pris-tischen, bei 136,5° schmelzenden Nädelchen. Diese werden wer von heifsem Wasser, mäfsig leicht von kaltem Benzol, ht von kaltem Alkohol und Eisessig, sowie von warmem Ben-und Aether aufgenommen. — Wenn man das Oxyphenyltolyl-in unter Rückflufs mit Acetanhydrid und etwas essigsaurem trium kocht, das braune, zähe Product nach Entfernung der rschüssigen Säure in warmem Benzol löst und so lange Petro-mäther hinzufügt, als noch dunkle Flocken ausfallen, so giebt Filtrat gelbe Krystalle von *Diacetyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*, C_2H_3O, C_7H_7, $C_6H_4OC_2H_3O$). Die reine Verbindung krystalli-in weifsen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Sie sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, ver in Petroleumäther. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,

$N(C_7H_5O)(C_7H_7)(C_6H_4OC_7H_5O)$, entsteht durch etwa zwei diges Erhitzen von Oxyphenyltolylamin mit Benzoylchlorid 150°. Die Abscheidung wurde ebenso wie beim Acetylde ausgeführt. Die Dibenzoylverbindung erscheint aus Alkoho weifsen Nädelchen, aus Benzol-Petroleumäther in wenig deutli Blättchen vom Schmelzpunkt 171°. Die Substanz löst sich sch in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in den hei Flüssigkeiten, leicht in siedendem Benzol und Eisessig, kaum Petroleumäther. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit 3 T concentrirter Salzsäure auf 240° wird das p-Oxyphenyl-o-t amin in o-Toluidin und Hydrochinon gespalten, gemäfs der G chung $NH(C_7H_7)C_6H_4OH + H_2O = NH_2C_7H_7 + C_6H_4(OH)_2$ Bei der Destillation des p-Oxyphenyl-o-tolylamins über Zinks in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht ohne Zweifel zunä *Phenyl-o-tolylamin* [1]), aus diesem aber *Hydroacridin*, welches t weise in *Acridin* übergeht. — *Di-o-tolyl-p-phenylendia* $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, entsteht bei etwa elfstündigem Erhitzen Hydrochinon (1 Mol.) mit o-Toluidin (etwas mehr als 2 Mol.) Chlorcalcium (2 Mol.) auf 280 bis 290°. Nach dem Oeffnen Röhren wurde die Masse erhitzt, das Geschmolzene abgegos aus diesem das überschüssige Toluidin abdestillirt und der Ri stand aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. In der Mut lauge vom Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (80 Proc. der theoretis Ausbeute) war p-Oxyphenyl-o-tolylamin enthalten. Das o-tolyl-p-phenylendiamin bildet weifse, glänzende, bei schmelzende und im Wasserstoffstrome bei etwa 420° unzer siedende Blättchen. Es löst sich schwer in kaltem Eise etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, leicht in den hei Flüssigkeiten und in Benzol. Alkalien nehmen es nicht, dünnte Säuren nur spurenweise auf. Die fast farblose Lö in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpeters zunächst tief violettblau, dann roth gefärbt. Wasser hebt Färbung auf. Bei der Darstellung des Di-o-tolyl-p-phenyle amins kann der Zusatz von Chlorcalcium auch unterlassen

---

[1]) Gräbe, JB. f. 1884, 676.

en. Wird dabei nur am Rückflufskühler gekocht, so ist die usbeute eine geringe. *Salzsaures Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{20}N_2 . 2 HCl$, wird aus einer Lösung der Base in einer Mischung on Benzol und Aether durch trockenes Salzsäuregas in feinen Nädelchen oder als Krystallpulver gefällt. Es wird an feuchter Luft rasch blau und verliert Salzsäure. Wasser zerlegt es sofort in Säure und Base. — *Dimethyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$, resultirt durch mehrstündiges Erhitzen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin mit der berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali, sowie etwas Methylalkohol bis über 150°. Das Product wurde mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und im Wasserstoffstrome destillirt. Die Base stellt ein gelbliches, im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 385 bis 386° (corr.) destillirendes, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Mineraläuren lösliches Oel vor. — *Diformyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CHO, C_7H_7)]_2$, wird durch einstündiges Kochen von Di-tolyl-p-phenylendiamin mit Ameisensäure, Fällen mit Wasser nd Krystallisiren aus verdünntem, heifsem Alkohol in feinen, eifsen, bei 165° schmelzenden Nädelchen gewonnen. Es löst ch schwer in Alkohol und Benzol in der Kälte, leicht in der itze, ferner auch leicht in Eisessig. — *Diacetyldi-o-tolyl-p-phenyndiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7, C_2H_3O)]_2$, gewinnt man durch Erhitzen es Diamins mit Acetanhydrid, Lösen des Productes in Benzol, usfällen dunkler Massen mit Petroleumäther und Umkrystalliren aus verdünntem, heifsem Alkohol. Das Diacetylderivat ildet feine, weifse, bei 189° schmelzende, schwer in kaltem ether, Alkohol und Benzol, leicht in den heifsen Flüssigkeiten sliche Nädelchen. — *Dibenzoyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7)(C_7H_5O)]_2$, ergiebt sich durch allmähliches Erhitzen es Diamins mit Benzoylchlorid auf 160°, so lange noch Salzure entweicht, Behandeln des Productes mit Sodalösung und mkrystallisiren aus heifsem Eisessig in feinen, weifsen, bei 235° hmelzenden, schwer selbst in heifsem Alkohol und Aether, mäfsig cht in Benzol, leichter in heifsem Eisessig löslichen Nädelchen. — n *Dinitrosodi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7)(NO)]_2$, zu halten, wird die Base in gut gekühlter Eisessiglösung mit der

berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium in concentrirter, wässeriger Lösung versetzt, mit Wasser gefällt und aus heifsem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die resultirenden, bräunlichgelben, oft sternförmig gruppirten, flachen, bei 140° schmelzenden Nadeln lösen sich schwer in kaltem, leicht dagegen in heifsem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether. Die schön violette Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird rasch roth. — Derselbe hat ferner versucht, das *Phenyl-o-tolyl-p-phenylendiamin* darzustellen, indem Er p-Oxyphenyl-o-tolylamin (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.), Chlorcalcium (2 Mol.) und Chlorzink (1/2 Mol.) 16 Stunden auf 210° erhitzte, die Masse mit verdünnter Salzsäure und Lauge auskochte, färbende Materien durch verdünnten, warmen Alkohol auszog und den Rückstand aus siedendem Eisessig krystallisirte. Es resultirte dabei nur *Diphenyl-p-phenylendiamin* (Schmelzpunkt 151°). — Philip studirte weiter noch die Einwirkung von *o-Toluidin* auf *Resorcin*. Als Resorcin mit o-Toluidin (2 Mol.) und Chlorcalcium neun Stunden auf 260 bis 280° erhitzt und das in der Wärme abgegossene ölige Reactionsproduct im Wasserstoffstrome destillirt wurde, ergab sich eine bei 355 bis 365° siedende, ölige Fraction, welche nach der Rectification bei 355 bis 360° überging. Zur Reinigung des Productes führte Er dieses in das gut krystallisirende Formylderivat über, reinigte letzteres sorgfältig, zerlegte es bei 120 bis 130° durch Salzsäure, zog das Product nach Wasserzusatz mit Aether aus und destillirte es im Wasserstoffstrome. Das so resultirende *m-Oxyphenyl-o-tolylamin*, $NH(C_7H_7)C_6H_4OH$ (Ausbeute 70 Proc. der theoretischen), ist ein zwischen 370 und 375° (corr.) siedendes, bräunliches, leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösliches Oel. Verdünnte Säuren nehmen es langsam in der Kälte, rasch in der Hitze auf. Auch verdünnte Laugen lösen es leicht. Concentrirte Laugen scheiden dann gelbe, glänzende Blätter ab. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich an der Luft. Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-o-tolylamin betrug etwa 70 Proc. der theoretischen. — *Formyl-m-oxyphenyl-o-tolylamin*, $N(CHO, C_7H_7, C_6H_4OH)$, entsteht durch zwei- bis dreistündiges Kochen von m-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisen-

ure. Durch Eingiefsen in viel Wasser und wiederholtes Umkrystalliiren der Fällung aus heifsem Alkohol resultirte die Substanz in fast arblosen, zusammengewachsenen Tafeln vom Schmelzpunkt 169°, die sich schwer in kaltem Eisessig, etwas leichter in Alkohol, Aether und Benzol, aber in allen diesen Flüssigkeiten leicht in der Hitze auflösten. Ein *Acetyl*- oder ein *Benzoylderivat* waren nicht rein zu gewinnen. — Bei der Destillation des m-Oxyphenyl-o-tolylamins mit und über Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre ergab sich viel *Acridin* neben wenig *Hydroacridin.* — Versuche zur Darstellung des *Di-o-tolyl-m-phenylendiamins* durch anhaltendes Erhitzen von Resorcin mit überschüssigem o-Toluidin, Chlorcalcium und etwas Chlorzink ergaben kein entscheidendes Resultat.

J. M. Gill[1]) stellte *Citronensäurederivate* des *p-Toluidins* dar. — *Citro-p-toluidid*, $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$, resultirt, wenn eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (3 Mol.) ehn Stunden auf 140 bis 145° erhitzt, das Product mit Ammoniak usgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper chmilzt bei 189°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol ud erscheint aus letzterem in weifsen, mikroskopischen seidelänzenden Nadeln. Salzsäure oder Ammoniak lassen ihn beim rhitzen auf 100° in geschlossenem Rohre unverändert. — Erhitzt an Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (2 Mol.) drei Stunden af 160 bis 170°, so entsteht *Citro-p-ditoluid*, $C_6H_5O_4 \equiv [-NHC_7H_7,$ $NC_7H_7]$, welches aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, gelben, ei 205° schmelzenden, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol nd Aether löslichen Krystallen erscheint. Wird die Verbindung it der berechneten Menge Citronensäure (p-Toluidin? *B.*) auf 40 bis 145° erhitzt, so entsteht das obige Citro-p-toluidid. Salzäure greift das Citro-p-ditoluid bei 100° nicht an. Ammoniak erwandelt es in ein Salz, aus dessen wässeriger Lösung Salzäure die *Citro-p-ditoluidsäure*, $C_6H_5O_4 \equiv [=(HNC_7H_7)_2, -OH]$, als eifsen Niederschlag fällt. Die Säure erscheint aus Alkohol in leinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt

[1]) Ber. 1886, 2352.

161°. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wa
Das *Natriumsalz* ist schwer löslich. — Wird eine heifse con
trirte Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in Alkohol mit p-Tolu
(1 Mol.) versetzt, so scheiden sich beim Erkalten kurze, farbl
prismatische Krystalle aus. Diese liefern durch etwa zweistündi
Erhitzen auf 160 bis 170° *Citro-p-toluidsäure*, $C_6H_5O_4 \equiv [=NC_7$
$-OH]$. Letztere schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Was
bei 172,5°. Sie ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser lei
in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heifsem Wasser ersch
sie in Aggregaten kleiner, weifser Krystalle. Das *Natrium*
ist leicht löslich.

A. Horwitz[1]) machte die *Melamine* der *Toluidine* zum
genstande einer Abhandlung. Das *normale o-Tritolylmela*
$(CN)_3(NC_7H_7)_3$, entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid
überschüssigem o-Toluidin im geschlossenen Rohre auf 100°.
Substanz ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich.
Darstellung der *Tolylcyanamide*, $CNNHC_7H_7$, wurden die
sprechenden Thioharnstoffe in alkalischer Lösung entschwe
p-Tolylcyanamid schmilzt bei 62°, *o-Tolylcyanamid* bei 64°. Wer
diese beiden Körper destillirt, so erstarrt das Uebergegang
nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse von *Tritotylisom*
amin, $(CNC_7H_7)_3(NH)_3$. *p-Tritotylisomelamin* löst sich leicht
Salzsäure, nicht in Wasser und schmilzt bei 187°. Das *Platins*
krystallisirt in büschelförmig vereinten Nadeln. *o-Tritolyl*
melamin schmilzt bei 184° und löst sich in Säuren schwerer
die p-Verbindung. Bei längerem Kochen der Tritolylisom
amine mit concentrirter Salzsäure entstehen *Tritolylisocyanur*
$(CNC_7H_7)_3O_3$, von welchen das *p-Derivat* bei 285°, die *o-Verb*
dung bei 275° schmilzt. — Entschwefelt man *Monotolylthioha*
stoff in absolut-alkoholischer Lösung mit trockenem Quecksil
oxyd in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig, so resultirt
isomere *p-Tritolylmelamin* aus der Lösung direct in schönen,
163° schmelzenden Krystallen, während die Mutterlauge das
169° schmelzende *o-Tritolylmelamin* ergiebt. — Derselbe er

[1]) Chem. Centr. 1886, 822 (Ausz.)

durch Behandeln von salzsaurem Pseudocumidin mit Rhodanammonium den *Pseudomonocumylsulfoharnstoff*, $CS(NH_2)NHC_6H_2(CH_3)_3$, welcher Nadeln vom Schmelzpunkt 155° bildet. Mit Schwefelkohlenstoff gab das Pseudocumidin *Pseudodicumylsulfoharnstoff*, $CS[NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$, vom Schmelzpunkt 151°. Dieser giebt bei der Destillation mit 50 procentiger Phosphorsäurelösung *Pseudocumylsenföl*, $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, welches schöne, bei 19 bis 20° schmelzende und bei 269° siedende Krystalle vorstellt.

P. Böfsneck[1]) berichtete über *Acetyl-o-toluylendiamin* ($CH_3 : NH_2 : NHCOCH_3 = 1 : 3 : 4$) und *Acetylazimidotoluol*. Wenn man *m-Mononitro-p-acettoluidid* in heifser Eisessiglösung mit Eisen reducirt, so ergiebt sich das Aethenyltoluylenamidin (Schmelzpunkt 197 bis 198°) von Hobrecker[2]). Wird dagegen der Nitrokörper mit Wasser erwärmt, Essigsäure in kleinen Mengen und Eisen im Ueberschusse hinzugegeben, so entsteht Acetyl-o-toluylendiamin, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[3]}, NHCOCH_{3[4]})$. Die Gegenwart von etwas Alhohol befördert die Reduction. Letztere ist beendigt, sobald die gelbe Farbe der Nitroverbindung verschwunden ist und die Masse sich in verdünnter Essigsäure leicht löst. Zur Abscheidung des Acetyl-o-toluylendiamins verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Soda bis zur stark alkalischen Reaction, kocht längere Zeit, filtrirt, wäscht den Niederschlag wiederholt mit heifsem Wasser oder besser Weingeist nach und dampft die Filtrate ein. Die aus der erkalteten Flüssigkeit als strahlig-krystallinische Masse ausgeschiedene Verbindung erscheint beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 130 bis 131°. Sie wird beim Liegen an der Luft durch Oxydation gelblichbraun. Platinchlorid erzeugt unter Oxydation in der salzsauren Lösung eine intensive Rothfärbung. Die Base löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, ferner leicht in Benzol und Aether, sehr leicht in Alkohol. Bei der Destillation liefert sie Aethenyltoluylenamidin. Wird ihre Lösung in verdünnter Salzsäure mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so fällt augen-

---

[1]) Ber. 1886, 1757. — [2]) Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.

blicklich *Acetylazimidotoluol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}=[-N_{[3]}-N(COCH_3)-N_{[4]}-]$ als weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig völlig rein. Er ist völlig indifferent, löst sich weder in Alkalien noch in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Sein Krystallisationsvermögen ist ein sehr grofses. Aus Alkohol oder Eisessig erscheint er in sehr langen farblosen Nadeln. Er siedet unzersetzt und schmilzt bei 130,5°. Mit Zinn und Salzsäure giebt die Verbindung o-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). Behufs der Abspaltung des Acetyls kocht man das Acetylazimidotoluol mit Mineralsäuren. Wird die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Lösung verdunstet, so scheidet sich das *Sulfat*[1]) des Azimidotoluols in Krystallen aus. Das Salz ist sehr leicht veränderlich. Schon Wasser scheidet daraus die Base theilweise ab. Uebersättigt man mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und läfst den Auszug verdunsten, so resultirt das freie *Azimidotoluol*[2]), $C_6H_3(CH_3)=[-N-NH-N-]$, als leicht erstarrende Masse. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_7H_7N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, sofort in schönen, goldglänzenden Blättchen aus. Aus den beschriebenen Reactionen ergiebt sich nach Böfsneck eine einfache Methode zur Darstellung der *Azimidokörper*, und zwar in vorzüglichen Ausbeuten.

St. Niementowski[3]) veröffentlichte eine Arbeit über *Anhydroverbindungen*. Zur Entscheidung über die Constitution der letzteren liefs Er Säureanhydride auf o-Amidoanhydroverbindungen einwirken. Als Ausgangsmaterial diente das Dinitroacettoluid, $C_6H_2[CH_{3[1]}, (NH_2)_{2[3 u. 5]}, NHCOCH_{3[4]}]$, welches nach Beilstein und Kuhlberg's[4]) Angaben dargestellt wurde. Dabei erwies es sich als zweckmäfsig, nicht mehr als 25 g Acettoluid auf einmal zu nitriren und die Temperatur nicht über 5° steigen zu lassen. Die Ausbeute an reinem Producte beträgt alsdann bis zu 66 Proc. vom Acettoluid. Man wendet auf 1 Thl. des letzteren

---

[1]) Ladenburg, JB. f. 1876, 722 (*Amidoazotoluylen*). — [2]) JB. f. 1876, 721 (*Amidoazotoluylen*). — [3]) Ber. 1886, 715. — [4]) JB. f. 1872, 647.

en 6 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 oder auch ein Gemisch von 4 Thln. jener Säure und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure an. Bei der Reduction des Dinitroderivats (1 Thl.) mit concentrirter Salzsäure (8 Thln.) und Zinn (3 Thln.) entstand *Diamidoacettoluid*, $C_6H_2[CH_{3[1]}, (NH_2)_{2[3 u. 5]}, NHCOCH_{3[4]}]$, unter starker Selbsterhitzung der Masse. Nach einstündigem Kochen wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft und krystallisiren lassen. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_{13}N_3O . HCl$, des Diamidoacettoluids resultirte so in dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es löst sich nicht in Aether, Aceton und Benzol, dagegen in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Platinchlorid erzeugt eine dicke, schwarze Fällung. Die freie Base $C_9H_{13}N_3O$ erscheint aus Alkohol in hübschen, perlmutterglänzenden, luftbeständigen Stäbchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton, nicht in Benzol und Aether. Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa 250° sich zu schwärzen und schmilzt bei 262 bis 264° unter Zersetzung. Durch dreistündiges Erhitzen der Base mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird die Acetylgruppe nicht als Essigsäure abgespalten. Es entsteht vielmehr salzsaures *Amidoäthenyltoluylendiamin.* Heiſse, verdünnte Salpetersäure führt das Diamidoacettoluid in einen kirschrothen *Farbstoff* über, welchen essigsaures Natrium in braunen, amorphen Flocken niederschlägt. Derselbe löst sich ebenso leicht in Säuren wie in Alkalien, ferner in Alkohol, nicht in Aether. Bei zu starker Einwirkung der Salpetersäure wird der rothe Farbstoff zerstört und es entsteht ein *Nitrokörper*, den Wasser in gelben Flocken niederschlägt. — Wird 1 Thl. des obigen Dinitroacettoluids mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure und 5 Thln. Zinn reducirt und dabei nach Aufhören der ersten heftigen Reaction noch fünf Stunden gekocht, so entsteht *Aethenyltriamidotoluol*, $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}HC_2H_3N_{[4]}-, -NH_{2[5]}]$ oder $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}C_2H_3N_{[4]}H-, -NH_{2[5]}]$. Das *Chlorhydrat* dieser Base scheidet sich aus der stark eingedampften Lösung

in anscheinend rhombischen Tafeln aus. Aus Alkohol ersch dasselbe in weifsen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Die Base (+ 1 Mol. H_2O) erscheint aus siedendem Wasser in du sichtigen, monoklinen Krystallen. Nach K. Haushofer ist a: = 1,5813 : 1 : 0,8216; $\beta = 82^0 44'$. An den kleinen, lebhaft g zenden Krystallen wurden die Combinationsformen $\infty P \infty$ $\infty P (p)$ und $- P (o)$ beobachtet. Die Individuen waren meis tafelförmig nach $\infty P \infty$. Nur selten zeigte sich eine Andeut von $\infty P \infty$. Die Fundamentalwinkel waren $p : o = 136^0$ $p : b = 147^0 29'$ und $b : o = 124^0 32'$. Die Krystalle schme bei 100° unter Abgabe von 1 Mol. Krystallwasser und Hin lassung des wasserfreien Aethenyltriamidotoluols, $C_9H_{11}N_3$. Base ist in siedendem Wasser und Alkohol sehr leicht, in tem Wasser fast nicht, in Aether und Benzol schwer löslich. schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 100°. Eis greift das Diamidoacettoluid selbst bei mehrstündigem Koc damit nicht an. Dagegen löst sich das Diamidoacettoluid Acetylchlorid unter starker Wärmeentwickelung. Nachdem n vier Stunden im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt wor war, wurde der Ueberschufs des Chloracetyls abdestillirt und Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte art *Acetyläthenyltriamidotoluol*, $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}HC_2H_2N_{[}$ $-N_{[5]}HCOCH_3]$ oder $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}C_2H_3NH_{[4]}-, -$ $HCOCH_3]$, in kurzen, derben, zwischen 130 und 150° schmel den Nadeln. Nach dem Waschen derselben mit Aether und al maligem Umkrystallisiren aus Alkohol lag ihr Schmelzpunkt 166°. Besser gelingt die Darstellung des Körpers durch e fünf Minuten langes Kochen des Diamidoacettoluids mit A anhydrid. Die beim Erkalten zu einem Brei weifser Nadeln starrte Masse lieferte durch Absaugen und Umkrystallisiren Benzol sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, we Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Derselbe Körper bildete auch durch Behandlung des Aethenyltriamidotoluols mit Es säureanhydrid. Die Verbindung erreichte bei wochenlan Trocknen bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur k Gewichtsconstanz. Bei 130 bis 140° trat eine tiefgehende

setzung ein. Wird die Substanz der trockenen Destillation unterworfen, so entwickeln sich erst nahezu bei Rothgluth gelbe Dämpfe, die sich zu einer glasigen, braunen Masse verdichten. Gleichzeitig tritt deutlicher Acetamidgeruch auf. Durch mehrstündiges Kochen des Acetyläthenyltriamidotoluols mit concentrirter Salzsäure resultirt *salzsaures Aethenyltriamidotoluol*. Die mehrfach erwähnte Substanz vom Schmelzpunkt 166° ist eine Verbindung des *Acetyläthenyltriamidotoluols* mit 1,5 Mol. Krystall-Eisessig. Die vorstehenden Thatsachen sprechen dafür, dafs bei der Condensation eines acetylirten resp. benzoylirten o-Diamins zur Anhydrobase der Austritt des Wassers derart erfolgt, dafs das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Ammoniakreste austritt. Das *Aethenyltoluylendiamin* von Hobrecker[1]) hätte danach die Formel $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]},-N_{[3]}H-C_2H_3=N_{[4]}-]$, sowie das oben besprochene Acetyläthenyltriamidotoluol die Formel $C_6H_2\equiv[-CH_{3[1]},-N_{[3]}H-C_2H_3=N_{[4]}-,-N_{[5]}HCOCH_3]$. Um zu erfahren, ob man vom Aethenyltoluylendiamin aus zu dem obigen Aethenyltriamidotoluol gelangen könne, wurde aus Mono-m-nitroacettoluid nach Hobrecker's[1]) Angaben das Aethenyltoluylendiamin dargestellt, dieses unter Kühlung in 4 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 eingetragen, das Product in etwa 5 bis 10 Vol. kaltes Wasser eingegossen und sodann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Es schied sich dabei *Mononitroäthenyltoluylendiamin*, $C_9H_9N_3O_2$, in harzigen Klumpen aus, welche letzteren durch Lösen in heifsem Ammoniakwasser die reine Substanz ergaben. Diese erscheint aus heifsem Wasser beim Erkalten in schönen, büschelig gruppirten, derben, farblosen Nadeln. Sie wird von der Mehrzahl der gebräuchlichen Lösungsmittel, namentlich in der Hitze, sehr leicht aufgenommen und schmilzt bei 201 bis 202°. Das Reductionsproduct des Körpers liefs sich nicht rein gewinnen. Auch die Reduction des *Dinitroacettoluids* mit alkoholischem Schwefelammonium ergab bisher kein bestimmtes Resultat. Die Constitution des obigen Nitroäthenyltoluylendiamins ist somit noch unbekannt.

---

[1]) Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.

L. M. Norton's [1]) Mittheilungen über die von R. L. Ch dargestellten und untersuchten (*Mono-* und *Di-*) *Aethyl-o-tolui* sind auch in ein anderes Journal [2]) übergegangen.

Th. Curtius und G. Lederer [3]) haben durch Erhitzen *Benzaldehyd* mit fein gepulvertem *Glycocoll* (*Glycin*, *Am essigsäure*) in beliebigen Verhältnissen auf 130° *Mon zylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$, erhalten. Bei der Reaction fand regelmäſsige, lebhafte Kohlensäureentwickelung statt. Die beute an Benzylamin war beträchtlich. Als Nebenproducte standen ein Harz und geringe Mengen Methylamin. — *Zimmtaldehyd*, *Salicylaldehyd* und *o-Mononitrobenzaldehyd* giren auf Glycocoll unter Kohlensäureabspaltung. Die entstehenden *Basen* gehen nicht mit Wasserdampf über, a etwas Methylamin. — *Paraldehyd* reagirt in der Siedehitze auf Glycocoll.

H. Amsel und A. W. Hofmann [4]) haben ein *amidirtes Be amin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2$, dargestellt. Verschiedene Versuch Darstellung des Körpers schlugen fehl. Als *Mononitrophenyl säureamid* in alkalischer Lösung mit Brom behandelt wurde streckte sich die Einwirkung auch auf die Nitrogruppe un ergab sich nicht der gewünschte Körper. Die gleiche Behand des *Monoamidophenylessigsäureamides* konnte ebenfalls nicht Ziele führen, da letzteres in Berührung mit Alkali rasch die Säure liefert. m-Nitrobenzaldehyd ergab mit Blausäure das sprechende *Cyanhydrin*, doch lieſs sich aus letzterem durch Am niak nicht eine *Mononitrophenylamidoëssigsäure* gewinnen, so auch die Ueberführung der letzteren durch Kohlensäureab tung in ein Nitrobenzylamin nicht versucht werden ko Schlieſslich führte eine schon von Strakosch [5]), aber ohne E versuchte Methode zum Ziele. Es wurde zunächst durch stündiges Kochen von Benzylamin mit überschüssigem Ei das *Benzylacetamid*, $C_6H_5CH_2NH(C_2H_3O)$, dargestellt. Das duct siedete nach der Destillation oberhalb 300°, während S

---

[1]) JB. f. 1885, 886. — [2]) Chem. News 54, 8. — [3]) Ber. 1886, 2
[4]) Ber. 1886, 1284. — [5]) JB. f. 1873, 710.

kosch[1]) 275° und Rudolph[2]) 300° angegeben hatten. Die Verbindung schmolz bei 60 bis 61°. Strakosch hatte 36°, Rudolph 59° gefunden. Während ferner Ersterer die Substanz in Wasser unlöslich nannte, constatirten Dieselben, dafs sie sich in Wasser löst und daraus umkrystallisiren läfst. Sie löst sich ferner leicht in Ligroïn, Alkohol und Aether. Trägt man den Körper allmählich in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so geht die Nitrirung leicht vor sich. Durch Eingiefsen in kaltes Wasser, Neutralisiren mit starker Ammoniaklösung und Erkaltenlassen ergiebt sich *Mononitrobenzylacetamid*[3]), $C_6H_4(NO_2)CH_2NH(C_2H_3O)$, in schönen, fast weifsen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 125° schmelzen. Die Verbindung löst sich auch in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Bei der Oxydation derselben (1 g) durch allmähliches Eintragen in eine Lösung von Kaliumdichromat (2,5 g) in Wasser (15 ccm), unter Zusatz eines geringen Schwefelsäureüberschusses, und gelindes Erwärmen entstand p-Mononitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 236°). In obigem Nitrobenzylacetamid nehmen daher die substituirenden Gruppen im Benzolkerne die p-Stellung zu einander ein — *p-Mononitrobenzylacetamid*, $C_6H_4(NO_{2[1]}, CH_2NHC_2H_3O_{[4]}).HCl$(?) —. Durch Salzsäure ist dieses ohne grofse Schwierigkeit verseifbar. Das dabei sich ergebende *salzsaure p-Mononitrobenzylamin*, $C_6H_4(NO_{2[1]}, CH_2NH_{2[4]}).HCl$(?), läfst sich krystallisirt erhalten. Es bleibt noch näher zu untersuchen. Wird das p-Nitrobenzylacetamid mit Zinn und Salzsäure reducirt, darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft, so resultirt *salzsaures p-Monoamidobenzylamin* als ziemlich stark gefärbte, krystallinische Masse. Behufs der leichteren Reindarstellung des Salzes destillirt man die nur stark eingeengte Flüssigkeit mit Alkalilauge und Wasserdampf, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure und dampft ein. Das so gewonnene Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_2 . HCl)CH_2NH_2 . HCl$, ist schwach gefärbt, löst sich leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

[1]) JB. f. 1872, 651. — [2]) JB. f. 1879, 435. — [3]) Vgl. Strakosch, JB. f. 1873, 710.

Aus der Auflösung in wasserhaltigem Alkohol wird es du
Aether in schönen Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_{10}$
$2HCl]_2 . PtCl_4$, bildet schöne, platte, ziemlich leicht lösliche Nad
Beim directen Eindampfen der durch Reduction des p-Nit
benzylacetamids entstehenden Lösung ergiebt sich leicht
Chlorzinndoppelsalz des p-Amidobenzylamins in Octaëdern. I
freie *p-Monoamidobenzylamin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[4]}$, wird du
festes Aetzkali aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydr
als Oel abgeschieden. Nach dem Destilliren siedete es bei 2
bis 270° und zeigte bei 20° das spec. Gewicht 1,08. Es ist e
starke Base, welche stark alkalische Reaction zeigt und s
begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Wasser nimmt
Base ziemlich leicht, Alkohol noch leichter, Aether nicht a
Das *Sulfat* ist sehr leicht löslich. Das *Nitrat* und das *Oxalat* bild
lange, weifse Nadeln. Mit salpetersaurem Silber liefert die B
eine in grofsen Blättern krystallisirende Verbindung, die wa
scheinlich ein einfaches *Additionsproduct* der beiden Körper i
Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von 1 Thl. des Chlorhydr
(1 Mol.) mit 1 Thl. cyansaurem Kalium (2 Mol.) auf dem Wass
bade scheidet sich der *Harnstoff*, $(CONH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CONH$
des p-Amidobenzylamins in Krystallen aus. Derselbe erschei
aus siedendem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten, b
197° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der *Sulfoharnst*
$(CSNH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CSNH_2)$, wird analog dem vorig
Körper dargestellt, indem man eine wässerige Lösung von sa
saurem Amidobenzylamin und Sulfocyankalium eindampft u
die Krystallmasse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. I
Verbindung bildet weifse, bei 176° schmelzende Nadeln. M
Schwefelkohlenstoff liefert das Amidobenzylamin unter Schwef
wasserstoffentwickelung eine feste, in den gewöhnlichen Lösun
mitteln fast unlösliche Masse. Auch Anilin und Nitroben
nehmen diese nicht auf. Nach dem Auskochen mit Alko
schmilzt die noch näher zu untersuchende *Verbindung* bei 1

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) berichteten ü

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 5, 252.

die Darstellung des *Benzylamins* und *Phenyläthylamins*. — Sie haben das *Monobenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$, nach der Hofmann'schen [1]) Methode zur Darstellung von *Aminen* aus *Säureamiden* bereitet. Wenn Brom (1 Mol.) mit *Phenylessigsäureamid*, $C_6H_5CH_2CONH_2$ (1 Mol.), gemischt, darauf Aetzkali (4 Mol.) in wässeriger Lösung (5 : 100) hinzugefügt und gespannter Wasserdampf eingeleitet wird, so ergeben sich 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzylamin [2]). Mischt man jedoch das Brom mit der Kalilauge, setzt dann das Amid hinzu, rührt um, bis letzteres völlig gelöst ist, und verfährt darauf weiter wie oben, so steigt die Ausbeute an Amin auf 80 bis 85 Proc. der theoretischen. Auch gewinnt man bei letzterer Modification, unterschiedlich von der ersteren, direct ein reines Product. — Während Weddige [3]) den Siedepunkt des *Phenylessigsäureamids* zu 181 bis 184° (unzersetzt) angab, fanden Dieselben, daſs der Körper sich beim Kochen partiell zersetzt. Das Thermometer blieb bei 240° sehr kurze Zeit stehen, während Ammoniak auftrat, und stieg dann auf 280°. Bei 290° war fast Alles übergegangen. Das Destillat enthielt eine ölige Substanz. — Bei der Darstellung des *Phenyläthylamins*, $C_6H_5-CH_2-CH_2NH_2$, aus β-Phenylpropionsäureamid ergaben sich ganz analoge Verhältnisse wie bei derjenigen des Benzylamins. Das ursprüngliche Hofmann'sche Verfahren lieferte Diesem [4]) 30, während das wie oben modificirte 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Phenyläthylamin ergiebt.

E. Wroblewsky [5]) entgegnete auf O. Jacobsen's [6]) Notiz zur Geschichte der *o-Xylidine*, in welcher Letzterer Wroblewsky's [7]) Ansicht, daſs das benachbarte *o-Xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,2]}(NH_2)_{[3]}$, aus dem Xylidingemische, das durch Reduction des Nitroxylolgemenges aus mit Salpetersäure gereinigtem Xylol resultirt, sich mit Hülfe des Acetylderivates (Schmelzpunkt 131 bis 132°) abscheiden lasse, zu widerlegen suchte. Wroblewsky hält Seine [7]) Aussage aufrecht.

---

[1]) JB. f. 1882, 469; f. 1884, 1079, 1190; f. 1885, 1318. — [2]) JB. f. 1885, 1319. — [3]) JB. f. 1873, 732 (α-Toluylsäureamid). — [4]) JB. f. 1885, 1319. — [5]) Ber. 1886, 235. — [6]) JB. f. 1885, 898. — [7]) Daselbst Seite 897.

A. Neubert[1]) beschrieb neue Derivate des *Phenäthylamins* (*Phenyläthylamins*, $C_6H_5-C_2H_4-NH_2$)[2]). — *Monophenyläthylthioharnstoff*, $CS=[NHC_8H_9, NH_2]$, erhält man durch Versetzen einer wässerigen neutralen Lösung des salzsauren Phenyläthylamins mit der berechneten Menge Rhodankalium und Erhitzen — zunächst auf 100°, dann auf dem Sandbade — bis eine mit Wasser versetzte Probe eine zähe, ölige Abscheidung liefert. Nach dem Waschen mit Wasser krystallisirt das Product aus heifsem, verdünntem Alkohol in weifsen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 123°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether. Er schmilzt auch unter siedendem Wasser. — Erhitzt man ihn (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Monochloressigsäure (etwas mehr als 1 Mol.) etwa 20 Minuten lang gelinde auf dem Wasserbade, so resultirt *Monophenyläthylglycolylthioharnstoff* (*Monophenyläthylsulfohydantoïn*), $C_8H_9N=C=[-SCH_2CO-NH-]$, dessen *Chlorhydrat* beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum sich in prachtvollen, gelben Krystallen absetzt, die durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol farblos werden. Dieselben färben sich bei 165° gelb, bei etwa 178° braun, sintern bei 184° zusammen und schmelzen bei 188°. Dieses Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_2OS.HCl$, wird sehr leicht von heifsem Alkohol und Wasser, schwer von kaltem, absolutem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Kalilauge den freien Harnstoff als weifses, fadenförmiges Gebilde. — Beim Erhitzen des Phenyläthylamins in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff am Rückflufskühler, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört, entsteht *Diphenyläthylthioharnstoff*, $NHC_8H_9CSNHC_8H_9$. Zur Reindarstellung des letzteren verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol wiederholt um. Die sich so ergebenden, bei 84° schmelzenden Blättchen lösen sich nicht in Wasser, heifsen Alkalilaugen und concentrirter Salzsäure, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Durch ein halbstündiges

---

[1]) Ber. 1886, 1822.— [2]) JB. f. 1869, 414, 688; f. 1874, 722; f. 1875, 681; f. 1879, 439, 440; f. 1883, 1193.

Kochen mit etwa 10 Thln. Acetanhydrid wird die Verbindung in *Diphenyläthylmonoacetylthioharnstoff*, $NHC_8H_9-CS-N(C_2H_3O)C_8H_9$, übergeführt, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Der anfangs braune Körper wird durch Umkrystallisiren aus starker und Waschen mit verdünnter Essigsäure farblos, löst sich sehr leicht in Eisessig, Alkohol und heifsem Wasser und schmilzt bei 73°. — Die Behandlung des Diphenyläthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd und Ammoniak führte nicht zu einem *Guanidin*, sondern immer nur zu harzigen Massen. — Phenyläthylamin vereinigt sich unter lebhafter Wärmeabgabe mit Schwefelkohlenstoff zu einer weifslichgelben Krystallmasse von *phenyläthylsulfocarbaminsaurem Phenyläthylamin*, $C_8H_9NH-CS-SNH_3C_8H_9$, welche sich in heifsem Wasser und Alkohol löst, bei 128 bis 130° schmilzt und auf Zusatz von Salzsäure die freie *Phenyläthylsulfocarbaminsäure* in Oeltropfen ergiebt. Löst man das aus 5 g Phenäthylamin herstammende Salz in heifsem Wasser, fügt eine wässerige Lösung von 2,5 g Quecksilberchlorid hinzu, leitet Wasserdampf hindurch und zieht das Destillat mit Aether aus, so hinterläfst dieser beim Verdunsten *Phenyläthylsenföl*, $C_8H_9N=CS$, als dickes, hellgelbes Oel vom charakteristischen Geruche der Senföle. Die Ausbeute betrug nur 0,4 g des Senföls auf 5 g Phenyläthylamin. — Erhitzt man *Monophenyläthylharnstoff*[1]) in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäure-Aethyläther am aufsteigenden Kühler etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade und fügt darauf kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich *Phenyläthylallophansäure-Aethyläther*, $NHC_8H_9-CO-NHCO_2C_2H_5$, in braunen Krystallen aus. Aus heifsem Wasser krystallisirt der Körper in verzweigten, farblosen, bei 106° schmelzenden Nadeln. Heifses Wasser nimmt ihn leicht, Aether sehr leicht, kalter absoluter Alkohol nicht auf. — *Diphenyläthyloxamid*, $C_8H_9NHCO-CONHC_8H_9$, bildet sich bei tropfenweisem Zusatze von Oxalsäure-Aethyläther zu Phenäthylamin unter Erstarren der Masse zu einem Krystallbrei. Aus absolutem Alkohol erscheint der Körper in prachtvollen, weifsen,

[1]) JB. f. 1879, 441.

bei 180° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslichen Krystallen.

R. F. Ruttan[1]) hat durch Erhitzen von *Diäthylpseudocumidin* mit Jodäthyl auf 260 bis 280° *Trimethyldiäthylamidobenzol*, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2$, erhalten. — Zur Darstellung des Diäthylpseudocumidins, $C_6H_2(CH_3)_3N(C_2H_5)_2$, wurde salzsaures Pseudocumidin vier Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkohol in geschlossenem Rohre auf 120 bis 130° erhitzt. Das durch Natronlauge abgeschiedene Gemisch der entstandenen secundären und tertiären Base destillirte bei 220 bis 230°. Diese Methode der Aethylirung giebt beim Pseudocumidin bessere Resultate als die übliche Behandlung mit Halogenäthyl. — Das in obiger Weise gewonnene Gemisch der Basen wurde mit 1 Thl. Jodäthyl 8 bis 10 Stunden hindurch auf 260 bis 280° erhitzt. Das tiefrothe, gallertartige Reactionsproduct ergab durch Behandeln mit Wasserdampf, Zusatz von Alkali zur rückständigen Flüssigkeit, Fractioniren der abgeschiedenen Base und Uebergiefsen des bei 286 bis 290° übergegangenen Antheiles mit Salzsäure das *salzsaure* Trimethyldiäthylamidobenzol, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2 . HCl$, in Nadelbüscheln. Das Salz löst sich nicht in kaltem, sehr schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die freie *Base* ist ein bei 286 bis 290° siedendes Oel vom specifischen Gewichte 0,971. Sie wird beim Stehen an der Luft dunkel und zähflüssig. Ein gut krystallisirendes *Chloroplatinat* liefs sich nicht darstellen. Mit Palladiumchlorid entsteht dagegen das schöne, grüne, federartige Krystalle bildende *Palladiumdoppelsalz*. Das *essigsaure* und das *schwefelsaure Salz* lösen sich sehr leicht und erscheinen in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Oxalat* bildet quadratische Prismen. Das *Monoacetylderivat*, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NHC_2H_3O$, erhält man leicht bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf die Base. Es bildet sternförmig gruppirte, bei 182° schmelzende Nadeln. Dafs die Base thatsächlich eine primäre sei, ergab ihr Verhalten gegen Chloroform und Alkali (Hofmann's Isonitrilreaction). Da nach Fröhlich[2]) das Pseudocumidin die Con-

[1]) Ber. 1886, 2382; Chem. Soc. J. 49, 813. — [2]) JB. f. 1884, 726.

stitution $C_6H_2(CH_3)_{3[2,4,u.5]}NH_{2[1]}$ hat, so kommt der neuen Base die Formel $C_6(CH_3)_{3[2,4\,u.5]}(C_2H_5)_{2[3\,u.6]}NH_{2[1]}$ zu.

F. Münchmeyer[1]) hat das Verhalten mehrerer *Ketone*, welche die Gruppe $-CO-CO-$ enthalten, gegen *Hydroxylamin* untersucht. *Dibutyryl*, $C_3H_7CO-COC_3H_7$, giebt in kochender alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin nur ein *Monoxim*, $C_3H_7C(NOH)-COC_3H_7$, welches ein Oel von den allgemeinen Charakteren der *Acetoxime* bildet. *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* ergab ein noch zu untersuchendes *Acetoxim*. *Terephtalophenon*[2]) (*p-Phenylendiphenylketon*), welches aus Terephtalylchlorid, Benzol und Chloraluminium bereitet wurde und sich mit Zincke's *α-Dibenzoylbenzol*[3]) identisch erwies, lieferte bei zehnstündigem Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol ein *Dioxim*, $C_6H_4[C(NOH)C_6H_5]_2$. Nölting und Kohn[2]) hatten dagegen angegeben, daſs Terephtalophenon mit Hydroxylamin ein *Monoxim*, $C_6H_4(COC_6H_5)C(NOH)C_6H_5$, bilde. — Derselbe[4]) hat die obigen Untersuchungen fortgesetzt und „in extenso" mitgetheilt. Zur Darstellung von *Dibutyryl* verwandelt man wasserfreie Buttersäure mit Hülfe der berechneten Menge Phosphortrichlorid in Butyrylchlorid, verdünnt dieses mit 5 Vol. Aether und trägt allmählich Natrium in dünnen Scheiben ein. Nach Aufhören der Reaction wird der Bodensatz mit Aether ausgezogen, mit der abgegossenen ersten Lösung vereinigt, verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fractionirt destillirt. Der bei 240 bis 260° übergehende Theil ist hauptsächlich Dibutyryl. Dieses wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge in alkoholischer Lösung 12 Stunden lang unter Rückfluſs gekocht, sodann die Hauptmenge des Alkohols verjagt, das durch Wasserzusatz ausfallende Oel in Aether gelöst und sehr vorsichtig sowie unter Kühlen in diese Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Das nunmehr ausfallende Salz löst man in Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus, fügt ihr dann essigsaures Natrium hinzu und zieht

---

[1]) Ber. 1886, 153. — [2]) Dieser JB. Ketone: Nölting u. Kohn: m- u. p-Phenylendiphenylketon (Iso- u. Terephtalophenon). — [3]) JB. f. 1876, 424. — [4]) Ber. 1886, 1845.

nochmals mit Aether aus. Die letztere Aetherlösung wur wiederholt mit Wasser gewaschen, der Aether verjagt und d Rückstand längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getroc net. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel C_3H_7–C –C(NOH)–C_3H_7 eines *Monoxims.* Der Körper bildet ein dick Oel, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt und concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Ein zweites Stickst atom vermag das Dibutyryl nicht aufzunehmen. Der Versu schlug fehl, sowohl bei Anwendung von freiem, als von salzsaur Hydroxylamin, selbst bei 150° in alkoholischer Lösung. — Fern untersuchte Derselbe das Verhalten des *Terephtalophenons* geg Hydroxylamin. Um ersteres darzustellen, empfiehlt es sich, Terephtalylchlorid in 20 g reinem Benzol zu lösen und diese Lösu langsam auf 7 g Chloraluminium tropfen zu lassen, welches m zuvor in 3 Thln. Petroleumäther vertheilt hat. Es wird auf de Wasserbade erwärmt, so lange Salzsäure entweicht, sodann d Hauptmenge des Ligroïns abgegossen, der Rückstand vorsicht mit Wasser resp. Eis versetzt und mit Aether extrahirt. D Mischung dieses Aetherauszuges mit der Ligroïnlösung wäsc man wiederholt mit verdünnter Natronlauge und verjagt d Aether. Von dem sich so ergebenden Tereptalophenon (Schmel punkt 159 bis 160°) wurde 1 Mol. mit 3 Mol. salzsaurem Hy droxylamin und 3 Mol. Aetznatron in concentrirter alkoholisch Lösung einen Tag lang am Rückflufskühler gekocht, der gröſst Theil des Alkohols verjagt, Wasser hinzugefügt und der erhalte Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die resultirende weifsen Krystalle vom Schmelzpunkt 235° zeigten eine d Formel $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH), -C(C_6H_5)=N(OH)]$ eines *Di oxims* entsprechende Zusammensetzung. — Um aus Isophtalsäur glatt *Isophtalophenon* zu erhalten, erhitzt man Isophtalsäure m der berechneten Menge Phosphorpentachlorid einen Tag lang i zugeschmolzenen Rohre auf 200° und rectificirt das Produc Das dabei gewonnene krystallinische Chlorid wurde in analog Weise wie das Terephtalylchlorid behandelt, um Isophtalophen zu gewinnen. Beim Verdunsten der Aetherlösung hinterbli aber hier eine harzige Masse, welcher nur durch wiederholt

uskochen mit Ligroïn das Isophtalophenon entzogen werden onnte. Letzteres ergab sich in schönen, bei 95° schmelzenden Krystallen. Er behandelte darauf den Körper in genau der-elben Weise wie oben das Terephtalophenon mit Hydroxylamin. ach eintägigem Erwärmen wurde die Hauptmenge des Alkohols erjagt, sodann mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen nd dieser Auszug längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Es er-ab sich so das *Dioxim*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH),-C(C_6H_5)=N(OH)]$, weifsen Kryställchen vom Schmelzpunkt 70 bis 75°. Auch dieses esultat widerspricht der Angabe von Nölting und Kohn a. a. O), dafs Isophtalophenon mit Hydroxylamin ein Monoxim ebe. — Um die Einwirkung des Hydroxylamins auf *Diacetbern-teinsäureester* zu studiren, wurde letzterer in wenig Natronlauge elöst und mit einem grofsen Ueberschusse alkalischer Hydroxyl-aminlösung behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die dadurch resul-tirenden weifsen Nadeln besitzen stark saure Eigenschaften, zer-setzen sich unter Verpuffen bei 190° und entsprechen der Formel $[CO_2C_2H_5-, N(OH)=C(CH_3)-]=CH-CH=[-C(CH_3)=N(OH), -CO_2C_2H_5]$. Durch Lösen dieser Säure in wenig Ammoniak nd Ausfällen mit essigsaurem Blei resultirte das Bleisalz, $_{12}H_{15}N_2O_6Pb . PbO$, als weifser, unlöslicher Niederschlag. — ls Terephtalylchlorid in absolut-ätherischer Lösung langsam it Zinkäthyl versetzt, nach Beendigung der heftigen Reaction r Aether verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt, sodann t Aether extrahirt und dieser Auszug vorsichtig verdunstet rde, krystallisirte *Terephtalyläthyl*, $C_6H_4=[(-COC_2H_5)_2]$, in achtvoll glänzenden, weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln aus. eder durch Erhitzen desselben mit freiem, noch auch mit lzsaurem Hydroxylamin (im letzteren Falle auf 150°) gelang eine Reaction einzuleiten. Danach wäre die Substanz richti-r als ein ε-Lacton, $C_6H_4=[-CO-O-C(C_2H_5)_2-]$, aufzufassen. as Aethylterephtalyl verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. Die in dieser Abhandlung verzeichneten Thatsachen beweisen, fs sich ein Gesetz über die Einwirkung von Hydroxylamin f Diketone vorläufig noch nicht aufstellen läfst. — Zum

Schlusse studirte Derselbe noch die Einwirkung von Hydrox amin auf ein amidirtes Keton, nämlich auf *Tetramethyldiami benzophenon*, $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ [1]). Während freies Hydrox amin nicht einwirkt, erfolgt die Reaction leicht mit dessen Chl hydrat. Man erhitzt das Keton (1 Mol.) mit dem salzsau Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.) unter Zusatz eines Tropfens conc trirter Salzsäure, in wenig Alkohol gelöst, einen Tag lang Rückflufskühler zum Sieden. Alsdann wurde die gröfste Me des Alkohols verjagt, mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenomm und dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallis Der so resultirende, bei 98 bis 99° schmelzende Körper e sprach der Formel $C\equiv[-C_6H_4N(CH_3)_2, =N(OH), -C_6H_4N(CH$

Fr. Walder [2]) untersuchte die *Benzylderivate* des *Hydrox amins*. Als Ausgangsmaterial diente das *Dibenzylhydroxylam* $(C_6H_5CH_2-)_2=N(OH)$, von Schramm [3]), welches sich entgegen Angabe des Letzteren in Salzsäure löst, wenn auch nur schw Bei der Darstellung [3]) dieses Körpers resultirten, nach ein- zweistündigem Erhitzen, stets nur 58 bis 60 Proc. der theo tischen Ausbeute. Aus der Mutterlauge liefs sich durch E dampfen eine neue, noch zu untersuchende *Verbindung* gewinn Das *Chlorhydrat*, $(C_6H_5CH_2)_2=NOH.HCl$ [3]), des Dibenzylhydrox amins erhält man durch Umkrystallisiren in perlmutterglänze den, länglichen Blättchen. Aus einer Mischung der alkoholisch Lösungen der Base und von Platinchlorid erscheint beim Ve dunsten das *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_2=NOH.HCl]_2.PtCl_4$, in kl nen, braunrothen, spitzen Krystallen, welche in Wasser schw löslich sind. — Mit der genau berechneten Menge Chlorace liefert die Base die *Verbindung* $N(C_6H_5CH_2)_2(OC_2H_3O)$. Di erscheint aus wässerigem Alkohol in weifsen, federförmigen Kr stallen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 173° schm zen. Sie löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Bei Anwendung eines Ueberschusses an Acetylchlorid resulti eine gelbe Flüssigkeit, welche an Aether zwei, durch fraction Destillation von einander trennbare Producte abgab, nämli

---

1) JB. f. 1876, 494. — 2) Ber. 1886, 1626. — 3) JB. f. 1883, 628.

Benzaldehyd und *Benzoësäure-Benzyläther* (Schmelzpunkt 20°, Siedepunkt 350°). Die rückständige Masse lieferte auf Wasserzusatz salzsaures Dibenzylhydroxylamin und die Mutterlauge von diesem mit Natronlauge *Monobenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$ (Siedepunkt 183°), und geringe Mengen einer oberhalb 300° übergehenden, in Wasser unlöslichen, in einer Kältemischung nicht erstarrenden *Substanz*, deren Untersuchung noch aussteht. Unter der Einwirkung des Acetylchlorids war somit das Dibenzylhydroxylamin nach der Gleichung $N(C_7H_7)_2OH = C_7H_7NH_2 + C_6H_5COH$ gespalten worden in Benzylamin und Benzaldehyd, von welchem letzteren ein Theil in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfiel, die dann den Benzoësäure-Benzyläther bildeten. Entsprechend dieser Auffassung gelang auch die Spaltung des Dibenzylhydroxylamins in Benzaldehyd und Benzylamin in glatter Weise durch mehrstündiges Kochen jenes Körpers mit, mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig. Durch blofses Kochen mit starker Salzsäure wurde nur das Chlorhydrat des Dibenzylhydroxylamins erzeugt. — Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Dibenzylhydroxylamin verläuft nicht glatt, indem sowohl bei Anwendung einer äquimolekularen Menge als auch eines Ueberschusses an Chlorbenzoyl nur salzsaures Dibenzylhydroxylamin und Benzoësäure-Benzyläther sich ergaben. — Wird Dibenzylhydroxylamin mit Jodmethyl (1½ Mol.) und Natrium (in 10 Thln. Alkohol gelöst) behandelt, so entsteht *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_2N(OC_7H_7).C_7H_7J$. Letzteres bildet spitze, weifse, schwer in Wasser, nicht in Aether lösliche und bei 148° schmelzende Krystalle. Das Auftreten dieses Körpers läfst sich durch die Annahme erklären, dafs zunächst das Jodmethyl mit einem Theile des Dibenzylhydroxylamins Jodbenzyl erzeugt, welches nach der Gleichung $N(C_7H_7)_2OH + 2C_7H_7J = HJ + N(C_7H_7)_2(OC_7H_7)(C_7H_7)J$ weiter reagirt. Der neue Körper stellt die erste vom Hydroxylamin abstammende Ammoniumverbindung vor. Seine directe Darstellung aus Hydroxylamin gelang bisher nicht. Von Kalilauge wird derselbe nicht zersetzt. Mit feuchtem Silberoxyd giebt er eine leicht lösliche, stark alkalisch riechende *Base*. — Durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Chlor-

benzyl in alkoholischer Lösung entsteht *Tribenzylhydroxylamin*, $N(C_7H_7)_2OC_7H_7$, dessen *Chlorhydrat*, $N(C_7H_7)_2(OC_7H_7).HCl$, aus der zuvor mit Aether von überschüssigem Benzylchlorid befreiten Flüssigkeit durch Verdunsten in weifsen, zu Gruppen vereinigten Krystallen sich ergiebt. Diese sind ziemlich schwer in Wasser, nicht in Aether löslich und schmelzen bei 171 bis 172°. Die Base selbst scheidet sich aus Aether in weifsen, kurzen, prismatischen, bei 119° schmelzenden Krystallen aus. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_2N(OC_7H_7).HCl]_2.PtCl_4$, erscheint aus alkoholischer Flüssigkeit in kleinen, röthlichgelben, schwer in Alkohol löslichen und bei etwa 150° schmelzenden Krystallen. — Phosphortrichlorid reagirt mit dem *Dibenzylhydroxylamin* sehr leicht unter glatter Bildung von *Benzylbenzenylamin*, $C_7H_7N{=}CHC_6H_5$, resp. dessen Chlorhydrat. Wahrscheinlich war zuerst der Körper $N(CH_2C_6H_5)_2Cl$ entstanden und dieser unter Salzsäureabspaltung in obige Verbindung übergegangen. Man trägt das gepulverte Dibenzylhydroxylamin sehr allmählich in überschüssigen Trichlorphosphor ein, setzt Eiswasser hinzu und dampft ein. Es krystallisirt alsdann das *salzsaure Benzylbenzenylamin*, $(C_6H_5CH_2)N{=}CHC_6H_5 . HCl$, in langen, schmalen Blättchen und Tafeln vom Schmelzpunkt 251° (unzersetzt) aus. Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung fällt Kalilauge die freie Base als Oel aus, welches mit Aether aufgenommen werden kann und beim Verdunsten des getrockneten Auszuges als hellgelbes, unzersetzt bei etwa 300° destillirendes Oel hinterbleibt. Die Base hat starken, ammoniakähnlichen Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Mit Säuren verbindet sie sich sofort zu Salzen, die ziemlich schwer von Wasser aufgenommen werden. Aus alkoholischer Flüssigkeit resultirt das *Chloroplatinat* als krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol in goldgelben kleinen Krystallen erscheint. Mit Jodmethyl giebt die Base sofort ein krystallinisches *Jodmethylat*. — Derselbe[1]) hat ein

---

[1]) Ber. 1886, 3287.

weitere Abhandlung unter der nämlichen Ueberschrift veröffentlicht. Die oben erwähnte, durch Reaction von *Dibenzylhydroxylamin* mit Phosphortrichlorid entstehende Base ist nicht *Benzylbenzenylamin*, $C_7H_7N{=}CHC_6H_5$, sondern *Dibenzylamin*, $(C_7H_7)_2NH$. Bei ihrer Bildung tritt kein Phosphoroxychlorid auf. Das Dibenzylamin ist in dieser Weise leicht zu erhalten. Das oben erwähnte *Chloroplatinat* der Base hatte die Zusammensetzung $[(C_7H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Das *Nitrat*, $(C_7H_7)_2NH.HNO_3$, bildete glänzende, sehr schwer in Wasser lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 186°. Das durch Erhitzen dieser Base mit Benzylchlorid resultirende *Tribenzylamin* (Schmelzpunkt 91°[1]) gab ein bei 125° schmelzendes *Nitrat*. In salzsaurer Lösung giebt das Dibenzylamin mit der berechneten Menge Natriumnitrit ein rasch erstarrendes *Nitrosoamin*, $(C_7H_7)_2N(NO)$, welches aus Ligroïn in spröden, weifsen, bei 61° schmelzenden Krystallen erscheint. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine in sehr schöner Weise. Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von Pikrylchlorid liefert mit einer alkoholischen Lösung von Dibenzylamin rasch eine Ausscheidung des in orangegelben Blättchen vom Schmelzpunkt 171° krystallisirenden *Pikroamides*. Nach Walder verläuft die Bildung des Dibenzylamins bei obiger Reaction in zwei Phasen, welche durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden: $(C_7H_7)_2N(OH) + PCl_3 = HCl + (C_7H_7)_2NO.PCl_2$ und $(C_7H_7)_2NOPCl_2 + 3H_2O = 2HCl + H_3PO_4 + (C_7H_7)_2NH$. Entsprechend dieser Auffassung resultirt beim Extrahiren des Reactionsproductes aus Dibenzylhydroxylamin und Phosphortrichlorid mit absolutem Aether zunächst kein Dibenzylamin, sondern ein phosphor- und chlorhaltiges, hellgelbes, ziemlich unbeständiges *Oel*, welches mit Wasser glatt Phosphorsäure, Salzsäure und Dibenzylamin ergiebt. Jenes Oel zersetzt sich beim Destilliren total. Es brennt mit stark rufsender Flamme. — Der in der vorigen Abhandlung (S. 861) als *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid* bezeichneten *Verbindung*

---

[1]) JB. f. 1885, 928.

kommt nicht dieser Name zu, da dieselbe nach der Formel $N_2(C_7H_7)_4O$. HJ zusammengesetzt ist. Sie wird durch fixe Alkalien zersetzt. Zur Abscheidung der freien *Base*, $N_2(C_7H_7)_4O$, zersetzt man dies Jodhydrat am besten mit feuchtem Silberoxyd. Die in Wasser lösliche, im höchsten Grade zerfliefsliche Base löst sich in Aether schwer auf. Sie resultirt aus dem Filtrate vom entstandenen Silberjodide durch Eindampfen als stark alkalisch reagirender Syrup, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Base destillirt in sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Das aus ihrer salzsauren Lösung gewonnene *Chloroplatinat*, $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, erscheint aus wässerigem Alkohol in feinen, gelben Nädelchen, die sich nicht in kaltem, schwer in warmem Wasser, nicht in Aether lösen und bei 153° schmelzen. Das *Sulfat*, $N_2(C_7H_7)_4O \cdot H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 152° schmelzenden Säulen. Es ist nicht in Alkohol und Aether, leicht in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Das *Nitrat*, $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HNO_3$, löst sich sehr schwer in Wasser und erscheint daraus in schönen, weifsen, federförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 159°. Das *Chlorhydrat*, $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HCl$, ist nicht leicht, aber doch leichter als das Nitrat in Wasser, nicht in Aether löslich. Es bildet dicke, perlmutterglänzende Säulen. Aufser obigem *Jodhydrate* läfst sich noch ein zweites von der Formel $N_2(C_7H_7)_4O \cdot 2HJ$ gewinnen, und zwar, indem man das erstere in trockenem Aether suspendirt und Jodwasserstoff einleitet. Das neue Jodhydrat erscheint aus Alkohol in weifsen, bei 27° schmelzenden Krystallen. Dasselbe läfst sich auch aus der Base mit überschüssiger, wässeriger Jodwasserstoffsäure darstellen. — Läfst man *Dibenzylhydroxylamin* mit Natrium und Jodäthyl reagiren, so entsteht eine von der vorigen gänzlich verschiedene *Base*, die aber auch nicht das erwartete *Aethyldibenzylhydroxylamin* ist, und welche noch näher zu untersuchen bleibt. — Derselbe stellt für die obige Base $N_2(C_7H_7)_4O$ die folgende Formel als die wahrscheinlichste auf: $(C_7H_7)_2N{-}O{-}N(C_7H_7)_2$, wonach jene Base der *Aether* (das *Anhydrid*) des *Dibenzylhydroxylamins* wäre. Die Base liefert durch Erhitzen mit Wasser nicht das Dibenzylhydroxylamin, ebenso wenig mit Acetanhydrid

...tyldibenzylhydroxylamin. — Als Nebenproduct bei der Dar...llung des *Jodhydrats*, $N_2(C_7H_7)_4O.HJ$, ergiebt sich ein schwar...s Harz, welches nach Ausziehen jenes Salzes durch heifses ...asser zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Umkrystalli...ren des Harzes aus verdünntem Alkohol resultirt das *Perjodid*, $_2(C_7H_7)_4O.CH_3J.J_2$, des *Jodmethylats* der Base $N_2(C_7H_7)_4O$ in ...ichen, schwarzen Zacken. — Walder stellte noch den *Salpetrig...säureäther*, $N(C_7H_7)_2ONO$, des *Dibenzylhydroxylamins* dar, indem ...r eine sehr gut gekühlte Lösung des Chlorhydrats des letzteren ...ngsam mit wässeriger Kaliumnitritlösung versetzte. Die aus...fallenden Flocken des Aethers liefern durch Krystallisiren aus ...rdünntem Alkohol flache, weifse, in Wasser nicht, in Ligroïn ...hwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flocken vom ...hmelzpunkt 82 bis 84°. Wird dagegen das Nitrit ohne Ab...kühlung rasch eingetragen, so entsteht das oben beschriebene *...itrosamin* des Dibenzylamins. — Dampft man das bei der ...arstellung des *Dibenzylhydroxylamins* [1]) sich ergebende Filtrat ...n letzterem ein, so scheidet sich ein Oel aus, welches bei ...nate langem Stehen Krystalle von *Tribenzylamin*, $N(C_7H_7)_3$, ...scheidet. Bei der Behandlung desselben Oeles mit Aether ...llen Blättchen von *salzsaurem Dibenzylamin* aus. Aus der ...tterlauge von jenem Oele scheidet Aetzkali *Monobenzylamin*, $_7H_7NH_2$, als Oel ab.

H. Goldschmidt und L. Schulhof [2]) berichteten weiter ...er das *Camphylamin* [3]). Die Darstellung des Camphylamins ...s Campheroximanhydrid mit Hülfe von Alkohol und Natrium ...hrten sie folgendermafsen aus. Campheroximanhydrid (3 bis ...g) wurde in einem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und so ...nge mit Natrium versetzt, bis dieses selbst in der Wärme sich ...r noch schwer löste. Durch Eingiefsen der Masse in Wasser, ...utralisiren mit Salzsäure, Extrahiren mit Aether, schwaches ...ndampfen der zurückgebliebenen wässerigen Lösung, Ueber...sättigen mit Natronlauge und Destilliren mit Wasserdampf resul... Base als ein Oel, welches nach dem Aufnehmen mit Aether

...he die vorige Abhandlung Desselben (S. 860). — [2]) Ber. 1886, ... [3]) JB. f. 1885, 911, 1659.

und dem Verdunsten des Auszuges bei 194 bis 196° nahezu vo ständig überging. Die beim Stehen dieses Oeles an der Luft od noch rascher beim Ueberleiten von Kohlensäure sich bilden feste, wachsartige Masse scheint das *Camphylaminsalz*, $C_{10}H_{17}N$ $-CO_2-NH_3C_{10}H_{17}$, der *Camphylcarbaminsäure*, $C_{10}H_{17}NH-COO$ zu sein. Beim Hinzufügen verdünnter Säuren entstehen Ca phylaminsalze und es entweicht Kohlensäure. Das *Chloroplatinat* $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$, des Camphylamins bildet nach dem Un krystallisiren aus heißem salzsäurehaltigem Alkohol glänzend goldgelbe, wasserfreie Blättchen, die sich oberhalb 200° zersetze ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in Wasser fast nich in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol ziemlich schwer. *Ca phylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid*, $C_{10}H_{19}N.HCl.HgCl_2$, i ein weißer, krystallinischer Niederschlag. Aus heißem Wass worin es sich leicht löst, erscheint es beim Erkalten in farblose glänzenden Blättchen, welche nach Michael dem rhombisch Systeme angehören. *Saures oxalsaures Camphylamin*, $C_{10}H_{19}N$ $C_2H_2O_4.{}^1/_2H_2O$, fällt aus einer wässerigen Lösung von salzsaure Camphylamin auf Zusatz von Oxalsäure in farblosen, glänzend Krystallen aus, die sich aus heißem Wasser umkrystallisir lassen. Das leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslic Salz krystallisirt nach Michael im rhombischen Systeme. E schmilzt unter Zersetzung bei 194°. *Schwefelsaures Camphylami* $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2SO_4.H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung bei Verdunsten im Vacuum in farblosen, leicht löslichen Nadel Beim Erwärmen der Lösung, namentlich in Gegenwart von frei Säure, tritt Zersetzung ein. Ebenso verhält sich das Chlorhydra Das Sulfat erscheint nach Michael in langen, rhombischen Pris men mit aufgesetzter, sehr stumpfer Pyramide. Das *Dichroma* $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2Cr_2O_7$, wird durch Kaliumdichromat aus der Lösun des Chlorhydrats in orangerothen Blättchen gefällt, die sich a Wasser umkrystallisiren lassen. Es ist ziemlich leicht zersetzli und schwärzt sich schon bei etwa 70°. Das in gelben Blättch krystallisirende *Golddoppelsalz* ist äußerst veränderlich. Das *Pik* bildet feine, hellgelbe Nädelchen, welche bei 190° zusammens

[1]) JB. f. 1885, 911, 1659.

ern und bei 194° unter völliger Zersetzung geschmolzen sind. — *Benzoylcamphylamin*, $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$, entsteht neben salzsaurem Camphylamin beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Camphylamin (2 Mol.) mit einer solchen von Benzoylchlorid (1 Mol.). Das Filtrat von dem sich ausscheidenden salzsauren Camphylamin wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Das Benzoylderivat bildet alsdann farblose, drusenförmig gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt 75 bis 77°. Mit Jodäthyl ergab das Camphylamin schon in der Kälte eine krystallinische, farblose Masse, welche aus einem Gemenge der Jodhydrate verschiedener Basen bestand, deren nähere Untersuchung unterblieb. Aus den gemischten Aetherlösungen äquimolekularer Mengen Camphylamin und Phenylsenföl resultirt durch Verdunsten der *Camphylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$, als krystallinische Masse. Die mit kaltem Ligroïn gewaschene und aus Aether umkrystallisirte Verbindung bildet glänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Mit Schwefelkohlenstoff liefert das Camphylamin *camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin*, $CS(NHC_{10}H_{17})SHNH_2C_{10}H_{17}$, welches nach dem Lösen in wenig heifsem Benzol und Ausfällen mit viel Ligroïn eine weifse, sehr voluminöse Masse bildet. Diese sintert bei 110° zusammen und ist bei 116° völlig geschmolzen. Bei Behandlung mit Natronlauge ergiebt sie eine Abscheidung von Camphylamin und das atlasglänzende Blättchen bildende *camphyldithiocarbaminsaure Natrium*, $CS(NaS)NHC_{10}H_{17} . 3H_2O$, welches sich aus heifser, sehr verdünnter Natronlauge umkrystallisiren läfst. Das Salz zersetzt sich schon bei 100°, ist in kaltem Wasser löslich und wird durch heifses zersetzt. *Camphylsenföl*, $C_{10}H_{17}NCS$, wird in geringer Menge erhalten, wenn man camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin mit einer Quecksilberchloridlösung kocht. Dabei destillirt die genannte Verbindung als stechend riechendes Oel über. Wenn ihre ätherische Lösung mit Anilin versetzt, der Aether verdunsten gelassen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und die so erhaltene krystallisirte Masse nach dem

Waschen mit Ligroïn mehrmals aus Aether umkrystallisirt wird, so ergiebt sich obiger Camphylphenylthioharnstoff. Derselbe bildet sich hier nach der Gleichung $C_{10}H_{17}NCS + C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$. Auch bei Einwirkung von Jod auf die Alkohollösung des camphyldithiocarbaminsauren Camphylamins scheint Camphylphenylsenföl zu entstehen. Das Camphylamin ist nach Bildung und Verhalten ein primäres Amin. Es giebt als solches auch die Carbylaminreaction mit Chloroform und alkoholischem Kali.

L. Maschke[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *β-Naphtylamins*. Wird letzteres (6 Mol.) mit Acetylchlorid (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (1 Mol.) in geschlossenem Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht das bei 168° schmelzende *Aethenyl-β-dinaphtylamidin*, $CH_3C\equiv[=NC_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$. Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung; Wasser fällt sodann ein bei 222 bis 224° schmelzendes Pulver aus. — *Benzenyl-β-dinaphtylamidin*, $C_6H_5C\equiv[=NC_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$, entsteht analog dem vorigen Körper und schmilzt bei 155°. — Beim Erhitzen von β-Naphtylamin (15 g) mit Aethylenbromid (30 g) in geschlossenem Rohre auf 150° entsteht *β-Monoäthylendinaphtylamin*, $(C_{10}H_7NH)_2C_2H_4$, vom Schmelzpunkt 153°. — *β-Acetnaphtalid*[2]) liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure zwei *Dinitro-β-acetnaphtalide*, $C_{10}H_5(NO_2)_2NHC_2H_3O$, von denen das eine in Alkohol löslich, das andere unlöslich ist. Ersteres schmilzt bei 185°, letzteres bei 235°. Die Reduction dieser beiden Körper zu Amidoverbindungen war durch Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium nicht zu erzielen. — Das beim Zusammenschmelzen von β-Naphtylamin (1 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) entstehende *Phtal-β-naphtylimid*, $C_{10}H_7N=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$, schmilzt bei 218°. — Das in analoger Weise zu erhaltende *Phtal-α-naphtylimid* schmilzt bei 182°. — Das Product der Einwirkung von *Benzoylchlorid* und Chlorzink liefs sich nicht isoliren. — Bei 100° und unter Druck liefert β-Naphtylamin (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) glatt das *Trimethyl-β-naphtylammoniumjodid*. Da

[1]) Chem. Centr. 1886, 824. — [2]) JB. f. 1881, 476 (Cosiner).

bei liefs sich aber auch ein Theil des Jodmethyls durch Methylalkohol ersetzen. Als jenes Jodid einen Tag lang in geschlossenem Rohre auf 300 bis 330° erhitzt und das harzige Product mit Wasserdampf destillirt wurde, ging ein hellgelbes, bei 275 bis 280° siedendes Oel über, welches ein *Trimethylnaphtalin* vorstellte. Das *Pikrat* des letzteren schmolz bei 132 bis 133°. Die Producte der Einwirkung von Brom liefsen sich nicht isoliren. Ebenso führte die Oxydation mit Salpetersäure und übermangansaurem Kalium zu keinem entscheidenden Resultate.

E. Reusch [1]) machte weitere Mittheilungen [2]) über die Krystallform des *δ-Mononitroacetnaphtalids*, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ (Schmelzpunkt 142°), von Lellmann [2]). Es ist nachzutragen, dafs die Formen (110), (212) und (012), sowie die Fundamentalwinkel $(110):(1\bar{1}0) = 71^\circ\ 00'$ und $(212):(2\bar{1}2) = 27^\circ\ 41'$ beobachtet worden sind. — Das *γ-Mononitronaphtylamin*, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ [3]) (Schmelzpunkt 144°), krystallisirt nach Demselben monosymmetrisch. $a:b:c$ ist $= 0{,}921 : 1 : 1{,}0738$ (vgl. die frühere Untersuchung Desselben [3]), $\beta = 83^\circ\ 22'$. Die beobachteten Formen waren (100), (001), $(\bar{1}02)$, (120) und (121), die Fundamentalwinkel $(120):(1\bar{2}0) = 122^\circ\ 42'$, $(100):(001) = 83^\circ\ 22'$ und $(001):(\bar{1}02) = 31^\circ\ 50'$.

R. Meldola [4]) theilte in einer „Vermischte Notizen" überschriebenen Abhandlung eine vortheilhafte Methode zur Darstellung gröfserer Mengen des *Dinitro-α-naphtylamins* von Liebermann und Hammerschlag [5]) mit. Man acetylirt α-Naphtylamin durch mehrstündiges Kochen mit viel überschüssigem Essig (Eisessig? *B.*), fügt sodann in der Wärme die theoretische Menge Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 hinzu, welche zuvor mit Eisessig verdünnt worden war, und erwärmt bis zur Vollendung der Nitrirung. Das Product wird in viel kaltes Wasser eingegossen, die als gelber Krystallbrei ausfallende Dinitroverbindung mit kaltem Wasser gewaschen und in feuchtem Zustande

[1]) Zeitschr. Kryst. **11**, 335 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1884, 773. — [3]) Daselbst 774. — [4]) Ber. 1886, 2683. — [5]) JB. f. 1876, 412; vgl. auch Witt, folgende Abhandlung.

in kleinen Portionen mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Durch die hierbei frei werdende Wärme wird die Acetylgruppe abgespalten. Man erhitzt jedoch vortheilhaft noch etwas. Beim Eingiefsen der heifsen Lösung in kaltes Wasser fällt das Dinitro-α-naphtylamin als orangerother Brei aus. Die Ausbeute an rohem Dinitronaphtylamin ist fast die theoretische. Letzteres ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein. — Derselbe hat über das von Städel und Bauer[1]) beschriebene *m-Mononitrophenylazodimethylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N=NC_6H_4N(CH_3)_2$, schon früher[2]) unter dem Namen *m-Nitrobenzolazodimethylanilin* bekannt, eingehend berichtet.

O. N. Witt[3]) hat das gewöhnliche, aus käuflichem Martiusgelb durch Lösen in siedendem Wasser und Fällen mit Salzsäure leicht rein zu erhaltende *Dinitro-α-naphtol*[4]) der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterworfen. Bei 170° erfolgte bereits eine Reaction, welche nach sechs- bis siebenstündigem Erhitzen auf 190 bis 200° beendigt war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen, citronengelben Nadeln abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen. Sie schmolzen bei 239° und erwiesen sich als das *Dinitro-α-naphtylamin* von Liebermann und Hammerschlag[5]), für welches Diese den Schmelzpunkt 235° angaben. Durch Nitriren von Acet-α-naphtalid erhielt Derselbe das bei 247° schmelzende *Dinitroacet-α-naphtalid*[5]) und aus diesem durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° das Dinitro-α-naphtylamin vom Schmelzpunkt 236°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz letzterer Körper bei 238 bis 239°. Er glich im Aussehen und Verhalten völlig dem aus Dinitro-α-naphtol erhaltenen Dinitro-α-naphtylamin. — Aus dem *Acetylderivate* spaltet wässerige Kalilauge schon in der Kälte die Acetamidogruppe ab, unter Erzeugung von *Dinitro-α-naphtol*, dessen Kaliumsalz aus der rothen Lösung auskrystallisirt. — Wird Dinitro-α-naphtylamin mit alkoholischem Ammoniak sechs bis acht Stunden lang auf 220° erhitzt, so geht es unter Stickstoff-

---

[1]) Dieser JB. weiter unten: Azoverbindungen (S. 1020). — [2]) JB. f. 1884, 827. — [3]) Ber. 1886, 2032. — [4]) JB. f. 1867, 720. — [5]) JB. f. 1876, 412.

entwickelung in Lösung. Der entstandene gelbe Körper löst sich in wässerigem Ammoniak und zeigt die Reactionen eines *Nitroamidonaphtols*. Näher untersucht wurde diese Verbindung nicht.

Nach E. Lellmann[1]) zeigt, entgegen den Befunden von Lawson[2]), auch das *α-β-o-Naphtylendiamin* gegen *Allylsenföl* das von Ersterem[3]) beschriebene Verhalten der *o-Diamine*. Bei schwachem Erwärmen der Base mit dem Senföle löste sich erstere auf, anscheinend unter Eintreten einer Reaction. Beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Senföles hinterblieb eine weifse, bei sehr hoher Temperatur schmelzende Masse. Gleichzeitig zeigte sich der Geruch des Diallylthioharnstoffs. Der mit heifsem Alkohol gewaschene Rückstand enthielt Schwefel und löste sich leicht in warmer Natronlauge, lieferte aber auch bei längerem Kochen dieser Lösung mit essigsaurem Blei durchaus kein Schwefelblei. Zur Darstellung des *Diallylnaphtylendithioharnstoffs*, $C_{10}H_6(NHCSNHC_3H_5)_2$, wird eine alkoholische Lösung der Base mit etwas überschüssigem Allylsenföl im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt, sodann der Alkohol verdunsten gelassen. Es resultirte der Harnstoff dabei in kleinen Warzen, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feine, seideglänzende Nadeln übergingen. Beim Erhitzen des Körpers tritt von etwa 170° an Geruch nach Diallylthioharnstoff auf, unter Lockerwerden der Masse. Zur Erreichung der vollständigen Zersetzung wurde kurze Zeit auf 200° erhitzt. Die mit Alkohol wiederholt ausgekochte Substanz schmolz nicht im Schwefelsäurebade, sondern erst beim Erhitzen über freier Flamme. Lellmann hält diesen Körper für *Naphtylenthioharnstoff*, $C_{10}H_6=[-NH-CS-NH-]$. Auch mit Phenylsenföl erzeugt das Naphtylendiamin leicht ein Additionsproduct. Beim Kochen der beiden Substanzen mit einander in alkoholischer Lösung fällt *Diphenylnaphtylendithioharnstoff*, $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$, als körnig krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag aus. Beim Erhitzen desselben auf 180 bis 200° sublimirt Diphenylthioharnstoff und es hinterbleibt obiger Naphthylenthioharnstoff. Die Zersetzung erfolgt nach der Glei-

[1]) Ber. 1886, 808. — [2]) JB. f. 1885, 1043. — [3]) Daselbst S. 860.

chung $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2 = C_{10}H_6$=[–NH–CS–N
+ $CS(NHC_6H_5)_2$.

H. Schiff[1]) machte weitere[2]) Mittheilungen über *Farbb*
aus *Furfurol.* Von neuerdings hergestellten Basen aus je 1
Monamin und Furfurol hebt Er nur das mit β-Naphtylamin
haltene *β-Furfuronaphtylin*, $C_{10}H_7N{=}CHC_4H_3O$, hervor.
Hydrat des letzteren resultirt aus Furfurol und β-Naphtyl
als eine purpurfarbige, dicke Flüssigkeit, die in wenigen Min
unter Wasserabgabe und Erwärmung die obige Base li
Diese erscheint aus Weingeist in farblosen, glänzenden, bei
schmelzenden Blättchen. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{11}NO.HCl$,
stallisirt in goldgelben, in Weingeist mit tiefrother Farbe
lichen Nadeln. In höherer Temperatur geben die Base und
salzsaure Salz einen stark blau fluorescirenden Körper. — Eb
wie früher aus Diphenylamin, wurden jetzt auch aus and
secundären aromatischen Monoaminen — Alkylanilinen — S
von Furfurolfarbbasen erhalten, so z. B. das *Dimethylanilin*
furchlorhydrat, $C_5H_4O_2$=[$C_6H_5(CH_3)N]_2$.HCl, mit Hülfe von M
methylanilin. Das Salz erscheint in schönen, violetten, bei
schmelzenden Krystallen, die sich mit tief carmoisinrother F
lösen. — *Aethylharnstoff* reagirt mit Furfurol sehr ähnlich
gewöhnlicher Harnstoff[3]). — In Abwesenheit wasserentziehe
Mittel ergeben *tertiäre aromatische Basen* keine Furfurolfarb
tion. Bei der Bildung der von O. Fischer[4]) mit Dimethy
lin unter Anwendung von Chlorzink erhaltenen Furfurol
$C_{21}H_{24}N_2O$, findet Wasseraustritt statt. — In jene Furfurolb
können auch gleichzeitig zwei verschiedene aromatische A
eintreten und zwar zugleich primäre und secundäre Basen
Mono- und Diamine. So wurden beispielsweise unter andere
folgenden Verbindungen dargestellt: *Monomethylanilinfurfu*
linchlorhydrat, $C_5H_4O_2$=[–C_6H_7N,–$C_6H_6(CH_3)N$].HCl, *Benzid*
furfuranilinchlorhydrat, $(C_5H_4O_2)_2$≡[=$(C_6H_7N)_2$=$C_{12}H_{12}N_2$].2
Toluylendiamindifurfuranilinchlorhydrat, $(C_5H_4O_2)_2$≡[=2C

---

[1]) Ber. 1886, 847. — [2]) JB. f. 1879, 707 f. — [3]) Vgl. JB. f. 1877,
— [4]) JB. f. 1878, 453.

$=C_7H_6(NH_2)_2]$. 2 HCl. Diese und ähnliche Verbindungen entstehen durch directe Addition der Componenten. Sie sind fuchsinartig, grün bis broncefarbig, metallglänzend, lösen sich mit rother bis blauvioletter Farbe in Weingeist und krystallisiren aus letzterem wieder. Auch aus den gut krystallisirenden Anilinsalzen *aromatischer Amidosäuren* entstehen mit Furfurol hierher gehörige Basen. Dabei figurirt die Amidosäure selbst als zweites Basenmolekül. Hierher zu rechnen sind beispielsweise: *Anilinfurfurobenzamat*, $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2,-C_6H_4(NH_2)CO_2H]$, und *Anilinfurfuronaphthionat*, $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2,-C_{10}H_6(NH_2)SO_3H]$. Diese Verbindungen haben Charakter und Eigenschaften der mit zwei verschiedenen Aminen und Salzsäure erhaltenen Salze von Furfurolbasen. Die Metallsalze oder Aether der Amidosäuren ergeben mit einem Amin und Furfurol erst nach Säurezusatz die Farbreaction. *Amidodinitrophenol* (*Pikraminsäure*) reagirt nicht direct, aber in Form des Ammoniumsalzes mit Furfurol. Das entstehende *Ammoniumfurfuropikramat*, $C_6H_2\equiv[-C_5H_4O_2NH_2, =(NO_2)_2,-ONH_4]$, krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, welche sich oberhalb 185° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Entzieht man das Ammoniak, selbst durch die schwächsten Säuren, so zerfällt die Verbindung in ihre Constituenten. *Pikraminsaures Ammonium* vereinigt sich auch mit anderen *Aldehyden* direct. Mit Acetanhydrid zersetzt, ergiebt das Ammoniumfurfuropikramat *Acetyldinitroamidophenol*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2OC_2H_3O$. Letzteres resultirt auch direct aus Pikraminsäure und wenig Essigsäureanhydrid. Es bildet kleine, fast farblose, bei 193° schmelzende, nicht in verdünntem, wässerigem Ammoniak lösliche Prismen. — *Pyroschleimsäure*, wie ihre Salze, *Pyromucamid*, *Anilinpyromucat* und *Pyromucanilid* (lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 123,5°), erzeugen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit anderen aromatischen Basen und mit Aminsäuren keine Farbstoffbasen. Andererseits werden solche geliefert mit *Thiofurfurol* und *Hydrofurfuramid*, nicht aber mit dem isomeren *Furfurin*. Dies zeigt, dafs die Furfurangruppe bei der Farbstoffbildung nicht betheiligt ist und die Reaction ausschliefslich in der Aldehydgruppe Platz greift, in welcher der doppelt gebundene Sauerstoff durch zwei aro-

matische Basengruppen ersetzt wird. Hiernach wären die Farbbasen aus Furfurol hinsichtlich ihrer Constitution dem Rosanilin und anderen derartigen Farbstoffbasen an die Seite zu stellen. — In einer weiteren Abhandlung nennt Derselbe[1]) behufs Abkürzung der Namen das *Furfuran*, C–C–O–C–C, jetzt *Furan*. Der ausgesprochene basische Charakter der Condensationsproducte von Furfurol und Aminen und der Umstand, dafs bei verschiedenartigen Umsetzungen derselben das Furfurol und das Amin nicht zurückgebildet werden, sprechen für eine dem Rosanilin analoge Constitution jener Farbbasen, wie schon oben angedeutet wurde. Letztere wären danach auf ein *Furandiamidodiphenylmethan*, $C_4H_3OCH(C_6H_4NH_2)_2$, zurückzuführen. Furfurolderivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, zeigen keine Farbstoffreactionen mit Anilin und dessen Chlorhydrat, so z. B. *Furfurin*, *Furoïn*, *Furil* u. s. w. *Hydrofurfuramid* und *Thiofurfurol* ergeben mit Anilin langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme Ammoniak beziehungsweise Schwefelwasserstoff und Furfurol. Beide Körper liefern daher mit Anilin die Farbreaction. *Furfurophenylhydrazid* verhält sich mit Anilin und Essig- oder Ameisensäure ebenso, während es mit Anilin allein oder in Gegenwart von Benzoë-, Pyroschleim-, Oxalsäure u. s. w. keine Reaction giebt. *Furfuralkohol*, $C_4H_3OCH_2OH$, verhält sich dem Furfurol sehr ähnlich. Zur Darstellung des ersteren zersetzt man zweckmäfsig das Furfurol (10 g) mit wässeriger Kalilauge (5 g Aetzkali und 10 ccm Wasser), löst den ausgeschiedenen Krystallbrei von pyroschleimsaurem Kalium in sehr wenig Wasser, sättigt mit Kohlensäure und zieht den Furfuralkohol mit Aether aus. Furfurolfreier Furfuralkohol giebt mit Amidobenzoësäure, β-Naphtylamin und schwefligsaurem Leukanilin keine Farbreaction mehr, wohl aber mit Anilin und salzsaurem Anilin. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung des Alkohols in Wasser fällt Anilin einen gelben, flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO = C_5H_6O_2 + C_6H_7N - H_2O$. An der Luft färbt sich der Körper rothbraun. Alkohol nimmt ihn

[1]) Ber. 1886, 2153.

ehr leicht auf. Die mäfsig concentrirte Lösung färbt sich mit alzsaurem Anilin tiefroth und scheidet rothgrüne Krystallschupen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO.C_6H_7N.HCl$ ab. Diese ilden Furfuralkohol und Anilin nicht wieder zurück. — *Furirol* (3,9 g) und Phosphorpentachlorid (10 g) wirken bei allmähichem Zusatze des letzteren unter Kühlen mit Eis ohne stürnische Reaction und ohne Salzsäureentwickelung auf einander ein. Die schwarzgrüne Flüssigkeit ergiebt nach einigen Stunden eine heftige Reaction unter Bildung einer schwarzen, glänzenden Masse. Das direct erhaltene Product löst sich in Aether, Benzin, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. *Furfuraldichlorid*, $C_4H_3OCHCl_2$, liefs sich aus diesen Lösungen nicht abscheiden. Die letzteren geben langsam ebenfalls jene schwarze Masse. Jene Lösungen reagiren heftig mit Anilinbasen, unter *Farbstofferzeuung*. Mit Dimethylanilin liefern sie eine wenig beständige, blaue *Verbindung*. Die oben erwähnte schwarze Masse ist nach der ersetzung mit Wasser in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. re Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{10}H_6O_3 = 2C_5H_4O_2 - H_2O$. Dies zeigt, dafs der Sauerstoff der Furangruppe auch m Phosphorpentachlorid widersteht.

A. Bernthsen [1]) beobachtete beim Hindurchleiten von *Anilinmpf* durch glühende Röhren auch die Bildung einer dem Benlin, $C_{12}H_{12}N_2$, *isomeren Base*. Zur Abscheidung der letzteren urde das Rohdestillat zunächst vom Benzol befreit, dann das bis wa 200° Uebergehende abdestillirt, um nochmals zu den Verchen zu dienen, der über 200° siedende Theil mit Aether trahirt und der Auszug mit Salzsäuregas gefällt. In dem Filate blieb neben anderen indifferenten Substanzen wesentlich arbazol [2]). Der Niederschlag hinterliefs bei wiederholtem Ausehen mit viel heifser, verdünnter Salzsäure eine harzige Masse. ie Lösung ergab mit Natronlauge einen dunklen Niederschlag, elcher bei der fractionirten Destillation mit überhitztem Wasserampf zunächst eine flüssige, anilinhaltige, später eine feste Base, ületzt einen zähen Rückstand lieferte. Aus den Destillaten

[1]) Ber. 1886, 420. — [2]) JB. f. 1862, 335.

wurden die Chlorhydrate dargestellt und letztere aus verdün Salzsäure umkrystallisirt. Ein anscheinend einheitliches Prod zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$ und bildete klei grauweifse Blättchen. Die durch Ammoniak aus diesem Sa abgeschiedene feste Base, $C_{12}H_{12}N_2$, erschien aus viel heifs Wasser in schönen, irisirenden, weifsen Blättchen. Sie ähn äufserlich sehr dem isomeren Benzidin und bildet auch ein sch lösliches Sulfat. Ihr Schmelzpunkt ist 125°. Bernthsen ne den Körper einstweilen *Isobenzidin.* Die wässerige Lösung lezteren ergiebt mit Ferricyankalium, unterschiedlich vom Be din, in der Kälte keine Reaction und mit verdünntem Chlorwas eine graubraune Färbung, während Benzidin damit der Reihe n eine blaue, blaugrüne und rothe Lösung liefert. Die Schwef kohlenstofflösung der Base giebt mit sehr schwachem Bromwas zunächst eine röthliche, dann eine rothe Färbung des Schwef kohlenstoffs, Benzidin dagegen zuerst eine dunkelblaue Färbu der wässerigen Lösung und einen blauen Niederschlag, spä eine dunkelrothe Schwefelkohlenstofflösung. Concentrirte S petersäure färbt die Base, ohne viel davon aufzulösen, dun grünschwarz, während bei Benzidin eine gelbe Lösung mit wei Fällung resultirt. Auch das Verhalten der beiden isome Basen gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein verschied artiges. — Die Mutterlauge vom salzsauren Isobenzidin lief durch Versetzen mit Alkali, Aufnehmen mit Aether und Verdunst lassen des letzteren ein von 220 bis 360° siedendes *Basengemi* Die von 240 bis 300° (anscheinend chinolinhaltige) und die 300 bis 360° übergehenden Fractionen erzeugten mit concentrir Salzsäure in Nadeln resp. Blättchen krystallisirende feste Sa Die oberhalb 360° destillirte Flüssigkeit erstarrte nicht mit Sa säure. Jene festen *Chlorhydrate* bildeten krystallisirte *Que silberchloriddoppelsalze*, und zwar stellte das aus den Blättc gewonnene atlasglänzende Blättchen, das aus den relativ et leichter löslichen Nadeln hervorgehende wieder schöne Na vor. Die Menge des nadelförmigen Chlorhydrats und se Quecksilberdoppelsalzes war für die Analyse nicht ausreich Aus dem anderen, in Blättchen resultirenden Doppelsalze gew

Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Krystallisiren
rhydrat jetzt in farblosen Täfelchen. Die nicht zu ver-
ösung wird durch starke Salzsäure krystallinisch gefällt,
mäfsig concentrirte Salpetersäure Nadeln erzeugt. Bei
ation der *Base* entsteht eine grün- oder braunschwarze,
e Verbindung, so z. B. bei Zusatz von chromsaurem
n der Kälte oder von Eisenchlorid in der Wärme zur
Lösung des Chlorhydrats. Mit Platinchlorid entsteht
lber, rasch schwarz werdender, mit Jod-Jodkaliumlösung
ichschwarzer, in der Wärme sich auflösender, beim Er-
ieder ausfallender Niederschlag. Die freie Base liefs
als farbloses Oel erhalten. — Unter den pyrogenen Um-
sproducten des Anilins liefs sich eine Verbindung
N–,–N–]= C_6H_4 oder C_6H_4=[–NH–,–NH–]= C_6H_4 nicht auf-
bensowenig war die letztere Substanz aus *Di-o-diamidodi-*
in, $NH(C_6H_4NH_2)_2$, zu erhalten. — Was die Darstellung
eren anbelangt, so ging Bernthsen vom reinen (rothen)
trodiphenylamin aus, welches Er aus dem Gemische mit
rbindung, wie Witt und Nietzki [1]) durch Umkrystallisiren
em Anilin und Alkohol abschied. Um auch das (gelbe)
itrodiphenylamin [1]) rein zu gewinnen, ist das von Densel-
geschriebene Umkrystallisiren aus (Methylalkohol oder)
l lästig und umständlich. Um kleine Mengen der
dung rein zu erhalten, genügt es nach Bernthsen, die
les Rohgemisches der beiden Dinitrokörper in Aethyl-
krystallisiren zu lassen. Anfangs scheidet sich aus der
nen Lösung nur oder fast nur das p-Derivat in schö-
gen, gelben, oft blau reflectirenden Nadeln aus, die für
mmelt werden. Darauf folgt ein Gemisch der beiden
rper, welches wieder der Trennung mit Anilin unter-
erden kann. Zinnchlorür und Salzsäure bewirken in
cher Lösung schnell und glatt die Reduction der beiden
rper. Das so erzeugte, durch Alkali gefällte Di-o-di-
henylamin ergab ein relativ schwer lösliches *Chlorhydrat*,

---

f. 1879, 444.

$C_{13}H_{13}N_3 . 2HCl$, in glasglänzenden, dunkel gefärbten Prismen. Zur Reindarstellung der Base wurde nach Witt und Nietzki's Vorgange die Acetylverbindung bereitet und diese bei 140° mit Salzsäure wieder verseift. Das resultirende reine Chlorhydrat zeigte ebenfalls die obige Zusammensetzung.

E. v. Bandrowski[1]) hat *Diphenylamin* in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium oxydirt. 10 g der Base wurden mit 1 Liter 10procentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich in Portionen von je 25 ccm mit 4procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Das gelbrothe Filtrat enthielt nur Kohlen- und Oxalsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Trocknen mit kochendem Weingeist erschöpft, die Lösung eingeengt, bei Winterkälte abgekühlt, um harzige Massen zu entfernen, viel Wasser zugesetzt und gelinde erwärmt. Es schied sich nach einiger Zeit ein braungelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das mit Alkohol erschöpfte Gemisch der Manganoxyde gab an Aether ein amorphes, braunes *Harz* ab. Man kann auch die Manganoxyde zuerst mit Aether ausziehen und aus dem Verdunstungsrückstande des letzteren mit kochendem Alkohol den krystallisirenden Körper extrahiren, wobei wiederum ein amorphes, braunes Harz ungelöst bleibt. Aus letzterem war nichts Krystallisirtes zu erhalten. Das Harz löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, fast nicht in Weingeist und Wasser. Es wurde einstweilen nicht weiter berücksichtigt. Das andere, krystallisirte Product bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist braungelbe, spiefsige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 176 bis 180° und von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$. Es löste sich mit dunkelrother Farbe leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser. In concentrirten Lösungen giebt die Substanz mit Mineralsäuren eine intensiv fuchsin- bis violettrothe Färbung, die bald in Grünlichgelb umschlägt. Ueberschüssige Salpetersäure färbt den festen Körper schön fuchsin-

[1]) Monatsh. Chem. 7, 375.

roth. Die Lösung wird rasch blasser und dann gelb, indem Chinon entsteht. Letzteres geht aus der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ auch durch kurzes Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure hervor. Durch Reduction einer alkalischen, alkoholischen Lösung des Körpers mit Zinkstaub im Wasserbade bis zur völligen Entfärbung entsteht eine *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2$ (s. unten). Letztere scheidet sich beim Filtriren der Lösung in ausgekochtes Wasser als gelblicher bis röthlicher Niederschlag aus, der nach wiederholtem Krystallisiren aus Weingeist oder Ligroïn silberglänzende, farblose, bei 127 bis 129° schmelzende Blätter bildet, die in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren. Der Körper löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwerer in selbst warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er zeigt die von Calm [1]) für das (bei 152° schmelzende) *Diphenyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, angegebenen Farbenreactionen. Die beiden Substanzen zeigen aber in anderer Hinsicht manche Verschiedenheiten. Das aus dem Oxydationsproducte des Diphenylamins erhaltene Product $C_{18}H_{16}N_2$ färbt sich in festem Zustande oder in Lösung an der Luft allmählich gelb. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salz-, Schwefelsäure u. s. w. nach einiger Zeit intensiv blau. Aus einer kalt gesättigten Lösung des Körpers in Eisessig scheidet sich nach Zusatz von 2 Mol. salpetrigsaurem Natrium in sehr concentrirter Lösung beim Stehen das *Dinitrosoderivat*, $C_{18}H_{14}(NO)_2NO_2$, in schön fahlgelben, glänzenden Blättchen aus, welche alle Eigenschaften des *Dinitrosodiphenyl-p-phenylendiamins* [2]) von Calm zeigten. Obiges Dinitrosoderivat ergab durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme wieder die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$. Nach v. Bandrowski läfst sich die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$ als ein *Diphenylphenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, und ihre Muttersubstanz $C_{18}N_{14}N_2$ als ein *Diphenylazophenylen*, $C_6H_4{=}[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, auffassen. Dem entsprechend läfst sich der letztere Körper auch

---

[1]) JB. f. 1883, 921; vgl. auch die dort citirte Originalabhandlung. — [2]) JB. f. 1883, 921.

gelben, glänzenden, bei 188° schmelzenden, leicht in heifsem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure giebt es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Eingiefsen in Wasser rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken abscheidet. Trägt man das Mononitroderivat in eine auf 50 bis 60° erwärmte Mischung von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Eisessig ein, oder erwärmt man eine mit 80 g concentrirter Salpetersäure versetzte Lösung von 10 g *αα*-Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig auf 160°, so erstarrt das Ganze zu einem Brei aus feinen, hellgelben Nädelchen von *Dinitrodinaphtyl*, $[-C_{10}H_6NO_2]_2$. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 280° und löst sich selbst in kochendem Benzol, Xylol und Eisessig nur sehr schwer, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht auf. — Durch Vertheilen des Körpers (10 g) in Eisessig (200 ccm), Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure zu der kochenden Flüssigkeit und allmähliches Eintragen von Zinkstaub (50 g) wurde das neue *Diamidodinaphtyl* gebildet, dessen *Chlorhydrat*, $(-C_{10}H_6NH_2 . HCl)_2$, sich durch concentrirte Salzsäure ausfällen und aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren liefs. Die erhaltenen farblosen Nädelchen waren leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich. Beim Liegen an der Luft wurden sie rasch grün. Die freie Base liefs sich seither nicht isoliren. Dagegen schied sich, nach Kochen des salzsauren Salzes mit Acetanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium, beim Eingiefsen in Wasser das *Diacetylderivat*, $(-C_{10}H_6NHC_2H_3O)_2$, in fast farblosen Nädelchen aus, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich waren und oberhalb 300° schmolzen. Aus einer Lösung des Chlorhydrats fallen auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraune, bronceglänzende Nädelchen einer Verbindung $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ aus, die schwer in kaltem und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich ist. Es scheint *salzsaures Diimidodinaphtyl*, $(-C_{10}H_6NH . HCl)_2$, vorgelegen zu haben. Der Körper geht bei der Reduction durch Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w. wieder in das salzsaure Diamidodinaphtyl über. Aus einer Lösung des letzteren fällen wenig verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdi-

Alkohol mit rein blauer Farbe gelöst. Wasser scheidet das entstandene *Sulfat* in blauen Flocken ab. Mit Jodoform lieferte das Triphenylamin in Benzollösung bei vierstündigem Erhitzen in geschlossenem Rohre auf 160° einen, dem salzsauren Hexaphenylrosanilin ähnlichen blauen *Farbstoff*, dessen Untersuchung indessen unterblieb. — Derselbe stellte ferner noch einige weitere [1]) Derivate des *Triamidotriphenylamins*, $N(C_6H_4NH_2)_3$, dar. Das *Pikrat*, $N(C_6H_4NH_2)_3 . 3C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Auflösung der Base in Alkohol in kleinen, verfilzten, grünlichgelben Nadeln aus, welche sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Das *Chloroplatinat*, $2[N(C_6H_4NH_2 . HCl)_3] . 3PtCl_4$, resultirt aus concentrirter Lösung in kleinen, in viel Wasser und Alkohol mit grünlicher Farbe löslichen Nadeln. Wird das Chlorhydrat mit überschüssigem Methylalkohol sechs Stunden hindurch auf 180 bis 200° erhitzt und dann der Methylalkohol verjagt, so hinterbleibt *Hexamethyltriamidotriphenylaminchlormethylat*, $N[C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl]_3$, als braune Masse. Das daraus erhaltene *Chloroplatinat*, $2N[C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl]_3 . 3PtCl_4$, ist ein grünliches Pulver. Das Triamidotriphenylamin verändert sich, aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali ausgefällt, an der Luft nicht. Mit frisch gefälltem Manganhyperoxyd erzeugt es in salzsaurer Lösung in der Kälte sofort eine schön blaugrüne Färbung, die beim Erhitzen zerstört wird. Kaliumdichromat ruft eine intensiv blaue bis blaugrüne Färbung hervor. Beim Kochen scheidet sich sodann ein schmutziger Niederschlag ab und es resultirt eine schwach röthliche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung, die allmählich in Violett übergeht. Mit Eisessig und Chloranil erhitzt, liefert das Triamidotriphenylamin eine blaugrüne Färbung. Wendet man dagegen zu letzterer Reaction das salzsaure Triamidotriphenylamin an, so entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Der erzeugte *Farbstoff* giebt im Allgemeinen die Reactionen des *Safranins*, namentlich diejenige mit concentrirter Schwefelsäure. Alkalien entfärben die wässerige Lösung auch

---

[1]) JB. f. 1885, 924.

dieses Farbstoffes nicht. Letzterer ist bläulicher als das Safranin und fluorescirt nicht wie letzteres.

O. Fischer[1]) machte eine Notiz über die Reduction des *Hydrobenzamids*. Wird *Benzylidenanilin* mit Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung reducirt, so resultirt *Benzylanilin*. Hydrobenzamid liefert hingegen mit dieser Methode je nach der Art des Operirens verschiedene Producte. Wird in alkoholischer Lösung mit 3 procentigem Natriumamalgam oder bei nicht zu hoher Temperatur und in mäſsig concentrirter Lösung mit Natrium reducirt, so entsteht eine secundäre Base. Diese bildet schöne weiſse Krystalle und scheint *Benzylidendibenzylimid*, $C_6H_5CH(NHCH_2C_6H_5)_2$, zu sein. Bei der energischen Reduction dieser Verbindung mit Natrium oder bei der Reduction des Hydrobenzamids unter Erwärmung und Anwendung des drei- bis vierfachen der berechneten Menge Natrium bilden sich Toluol und *Benzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$. Letzteres läſst sich in dieser Weise ziemlich bequem und in sehr guter Ausbeute darstellen. Zur Isolirung desselben verdünnt man mit Wasser, säuert schwach mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, macht durch Natronlauge alkalisch, zieht mit Aether aus und reinigt dessen Verdunstungsrückstand in gewohnter Weise durch fractionirte Destillation.

Ch. Ris[2]) studirte die Reactionsverhältnisse des *β-Dinaphtylamins*, welches bei der technischen Darstellung des *β-Naphtylamins* als Nebenproduct auftritt. Als β-Dinaphtylamin mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure acht Stunden lang auf 150° erhitzt wurde, fand keine Einwirkung statt. Nach gleich langem Erhitzen auf 195 bis 205° enthielt das erkaltete Reactionsproduct eine dunkle Krystallmasse neben einer gelblichen, mit vielen weiſsen Blättchen durchsetzten Flüssigkeit. Die Krystallisation gab an heiſses Wasser *β-Mononaphtylamin* ab; dem Rückstand entzog kochende, verdünnte Natronlauge *β-Naphtol* unter Hinterlassung von unverändertem β-Dinaphtylamin. Die Reaction war also nach der Gleichung $(C_{10}H_7)_2NH + H_2O = C_{10}H_7OH + C_{10}H_7NH_2$ verlaufen. Bei 240° lieferten 4 g β-Dinaphtylamin durch sechs-

---

[1]) Ber. 1886, 748. — [2]) Ber. 1886, 2016.

stündiges Erhitzen mit 12 resp. 6 g concentrirter Salzsäure, neben nahezu je 2 g β-Naphtol, beziehungsweise 1,75 und 1,97 g β-Naphtylamin. Unter im Uebrigen gleichen Verhältnissen erzeugten 4 g β-Dinaphtylamin mit 7 g 12 procentiger Salzsäure 1,95 bis 1,96 g β-Naphtylamin neben 1,97 und 1,95 g β-Naphtol. Auch bei achtstündigem Erhitzen des β-Dinaphtylamins mit 2 Thln. Chlorzinkammoniak und 2 Thln. Chlorammonium auf 370° entstand β-Naphtylamin. 14 resp. 7 g der secundären Base gaben 5 resp. 2,52 g primäres Amin oder 35,7 resp. 36 Proc. vom Gewichte des β-Dinaphtylamins. Die Reactionsgleichung ist $(C_{10}H_7)_2NH + NH_3 = 2C_{10}H_7NH_2$. Chlorammonium (3 Thle.) allein reagirt auf β-Dinaphtylamin (1 Thl.) bei 300° nicht, bei achtstündigem Erhitzen auf 370° schwach, aber unter Bildung von etwas β-Naphtylamin.

Derselbe [1]) erhielt *Thio-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6=[-NH-,-S-]=C_{10}H_6$, durch allmähliches Erhitzen von β-Dinaphtylamin (10 Thln.) mit Schwefel (2,4 Thln.) auf 250° und (etwa 10 stündige) Erhaltung dieser Temperatur, bis keine Reaction mehr stattfand. Die Schmelze wurde in viel warmem Benzol gelöst, die Lösung zur Entfernung von etwas unverändertem Schwefel anhaltend mit Kupferpulver gekocht und die aus dem Filtrate beim Erkalten sich in Nadeln abscheidende Masse nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper erscheint aus warmem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Cumol in schwach gelbgrünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Derselbe löst sich leicht in kochendem Benzol und namentlich Cumol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig. Dieses Thio-β-dinaphtylamin bräunt sich gegen 232° schwach und schmilzt bei 236°. In starker Hitze entwickelt es Schwefelwasserstoff und verkohlt total. Verdünnte Säuren nehmen es nicht auf. Die violette Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur von Salpetersäure tiefblau und bleibt auch bei Wasserbadhitze so. Durch Eingiefsen der blauen Flüssigkeit in Wasser resultirt ein schmutzigrothes Gemisch, das nach einiger Zeit röthlichgraue Flocken absetzt und später farblos wird. Mischt man Thio-β-dinaphtylamin mit

[1]) Ber. 1886, 2240.

Pikrinsäure (2 Mol.) in heifser Benzollösung, so scheidet sich beim Erkalten das *Pikrat*, $C_{20}H_{13}NS . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, in dunkelen, fast schwarzen, glänzenden Blättchen ab. Das Pikrat beginnt bei etwa 256° zu schmelzen und zersetzt sich danach fast sofort. Alkohol, Aether, Benzol und Cumol lösen es auch in der Wärme fast nicht. — Durch Erhitzen eines innigen Gemenges des Thio-β-dinaphtylamins (1 Thl.) mit direct vorher im Leuchtgasstrome schwach ausgeglühtem Kupferpulver (2 Thln.), unter Ueberleiten von Kohlensäure, zunächst auf niedrigere, dann auf hohe Temperatur resultirte *β-Dinaphtylcarbazol* oder *β-Dinaphtylimid*, $(C_{10}H_6)_2NH$, als gelbrothes, öliges, in der Kälte erstarrendes Destillat (Ausbeute etwa 50 Proc. vom Gewichte des Thiokörpers). Zur Reinigung wurde die glasartig erstarrte Masse aus heifsem Benzol, worin sie sich leicht löste, umkrystallisirt. Die so gewonnenen schwach gelblichen Nadeln oder Prismen schmolzen bei 170°, lösten sich schwer in Weingeist, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Aether, sehr leicht in warmem Benzol und so gut wie nicht in Petroleumäther. Sämmtliche Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren intensiv blauviolett. Verdünnte Säuren lösen das Dinaphtylcarbazol nicht; concentrirte Schwefelsäure nimmt es nahezu ohne Färbung auf; Spuren von Salpetersäure erzeugen alsdann eine Braunfärbung. Das *Pikrat*, $[-C_{10}H_6-C_{10}H_6-]=NH.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, des β-Dinaphtylcarbazols scheidet sich aus einer Mischung der heifsen Benzollösungen äquimolekularer Mengen der Constituenten in büschelförmig vereinigten, derben, fast schwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt 221° aus. Alkohol, Aether und Benzol nehmen es fast nicht auf. Durch Wasser wird das Pikrat leicht zersetzt. Erhitzt man das β-Dinaphtylcarbazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat längere Zeit am Rückflufskühler, so entsteht *Acetyl-β-dinaphtylcarbazol*, $(C_{10}H_6)_2NC_2H_3O$, welches durch Eintragen der Flüssigkeit in überschüssige Sodalösung und Umkrystallisiren der grünlichen, festen Fällung aus heifsem Benzol unter Thierkohlezusatz, in büschelig gruppirten, schwach gelblichen Nadeln gewonnen wird. Der Körper schmilzt bei 14[illegible] Er löst sich ziemlich schwer in Aether und Alkohol, leicht

warmem Benzol. — Um *Oxy-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6$=[–NH–, -O–]=$C_{10}H_6$, darzustellen, wird Thio-β-dinaphtylamin mit überschüssigem, oberflächlich oxydirtem Kupfer zwei bis drei Stunden im geschlossenen Gefäſse auf 250 bis 280° erhitzt und die Reactionsmasse mit viel Benzol ausgekocht. Das dunkelgrüne Filtrat scheidet beim Erkalten den Körper in feinen, gelben Wärzchen ab, die in reinem Zustande bei 301° schmelzen. Die Mutterlauge enthält etwas Dinaphtylcarbazol, ferner harzige Substanzen, welche nicht untersucht wurden. Das Oxy-β-dinaphtylamin destillirt in hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. Es löst sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Benzol, reichlich in kochendem Cumol. Die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefbraun. Eine Pikrinsäureverbindung war nicht zu erhalten. Behufs der Darstellung von *Acetyl-oxy-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6$=[–N(C_2H_3O)–, –O–]=$C_{10}H_6$, erhitzt man zweckmäſsig den Oxykörper mit Acetylchlorid in Cumollösung, bis keine Salzsäure mehr entweicht, verjagt sodann das Cumol durch Wasserdampf, zieht den festen gelben Rückstand in der Hitze mit Natriumcarbonatlösung aus und krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther um. Die sich ergebenden gelblichen, kugeligen, strahligen Bildungen schmelzen bei 235°. Der Körper löst sich kaum in Petroleumäther und Alkohol, mäſsig leicht in Aether, ziemlich leicht in kaltem, leicht in warmem Benzol.

P. Julius[1]) erhielt ein neues[2]) *Diamidodinaphtyl*, $(-C_{10}H_6NH_2)_2$. *αα-Dinaphtyl* wurde aus β-Dinaphtol[3]) durch Destillation mit Zinkstaub (10 bis 15 Thln.) in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. der theoretischen gewonnen. Das übergehende αα-Dinaphtyl zeigte den von Lossen[4]) angegebenen Schmelzpunkt 154°. Aus einer Lösung des Körpers (10 g) in Eisessig (150 ccm) scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure (20 g vom spec. Gewicht 1,30) bei einigem Stehen ein *Mononitrodinaphtyl*, $C_{10}H_6(NO_2)-C_{10}H_7$, in gelben Blättchen aus. Dieses erscheint aus Benzol in orange-

[1]) Ber. 1886, 2549. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1074. — [3]) JB. f. 1873, 441; 1874, 490. — [4]) JB. f. 1867, 712.

gelben, glänzenden, bei 188° schmelzenden, leicht in heißem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure giebt es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Eingießen in Wasser rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken abscheidet. Trägt man das Mononitroderivat in eine auf 50 bis 60° erwärmte Mischung von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Eisessig ein, oder erwärmt man eine mit 80 g concentrirter Salpetersäure versetzte Lösung von 10 g $\alpha\alpha$-Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig auf 160°, so erstarrt das Ganze zu einem Brei aus feinen hellgelben Nädelchen von *Dinitrodinaphtyl*, $[-C_{10}H_6NO_2]_2$. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 280° und löst sich selbst in kochendem Benzol, Xylol und Eisessig nur sehr schwer, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht auf. — Durch Vertheilen des Körpers (10 g) in Eisessig (200 ccm), Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure zu der kochenden Flüssigkeit und allmähliches Eintragen von Zinkstaub (50 g) wurde das neue *Diamidodinaphtyl* gebildet, dessen *Chlorhydrat*, $(-C_{10}H_6NH_2 . HCl)_2$, sich durch concentrirte Salzsäure ausfällen und aus heißem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren liefs. Die erhaltenen farblosen Nädelchen waren leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich. Beim Liegen an der Luft wurden sie rasch grün. Die freie Base liefs sich seither nicht isoliren. Dagegen schied sich, nach Kochen des salzsauren Salzes mit Acetanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium, beim Eingießen in Wasser das *Diacetylderivat*, $(-C_{10}H_6NHC_2H_3O)_2$, in fast farblosen Nädelchen aus, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich waren und oberhalb 300° schmolzen. Aus einer Lösung des Chlorhydrats fallen auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraune, bronceglänzende Nädelchen einer Verbindung $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ aus, die schwer in kaltem und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich ist. Es scheint *salzsaures Diimidodinaphtyl*, $(-C_{10}H_6NH . HCl)_2$, vorgelegen zu haben. Der Körper geht bei der Reduction durch Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w. wieder in das salzsaure Diamidodinaphtyl über. Aus einer Lösung des letzteren fällen wenig verdünnte Schwefelsäure und Kalium

mat einen braunen Niederschlag des *Chromats*. Dieses liefert n durch Kochen mit Wasser Phtalsäure. Ein *Diazoderivat* seither nicht zu erhalten, sondern es entstand in salzsaurer ng mit salpetrigsaurem Natrium das Diimidodinaphtyl.

C. L. Jackson und J. F. Wing[1]) liefsen Natrium auf *Tri-ylamin* einwirken. Als die Base mit etwas mehr als $^1/_2$ Thl. ium erhitzt wurde, färbte sich letzteres von 150 bis 160° ab siv purpurroth, welche Färbung bei 190 bis 200° ihr Maxi- erreichte. Nachdem die Masse zwei bis drei Stunden auf erer Temperatur gehalten worden war, resultirten als Pro- e ein aus Benzol und Toluol bestehendes Destillat (48 bis 'roc. von Tribenzylamin) und ein schwarzer, geschmolzener stand. Lezterer enthielt unverändertes Tribenzylamin und ium neben Cyannatrium, *Lophin* und einer blauen *Base*, die gelbes und anscheinend auch ein röthliches *Chlorid* bildet. erdem wurde eine braune Substanz angetroffen, welche aus gefärbten Base durch Reduction hervorgegangen zu sein int. Das Lophin konnte hier nicht nur durch den Einflufs Wärme aus Tribenzylamin gebildet worden sein, da letzteres t bei 230° völlig unverändert bleibt. — *Dimethylbenzylamin* rt unter obigen Bedingungen eine gefärbte Substanz, *Di-ylanilin* dagegen nicht.

A. Marquardt[2]) stellte einige Derivate des *Tribenzylamins*, $_7)_3$N, dar, und zwar speciell die Additionsproducte des letzte- mit Jodalkylen und die daraus hervorgehenden Ammonium- n. Läfst man Tribenzylamin mit Jodmethyl längere Zeit in Be- ung oder erhitzt man die beiden Körper auf dem Wasserbade im hlossenen Rohre zusammen, so resultirt *Tribenzylmethylammo-jodid*, $(C_7H_7)_3N.CH_3J$, in Krystallen, welche, nach dem chen mit Aether aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt, e, bei 184° schmelzende Nadeln zeigen. Diese lösen sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, ziemlich leicht lkohol, aus welchem letzteren sich Blättchen ausscheiden. neifse wässerige Lösung des Jodmethylats giebt mit feuchtem

[1]) Ber. 1886, 900. — [2]) Ber. 1886, 1027.

Silberoxyd leicht *Tribenzylmethylammoniumhydrat*, $(C_7H_7)_3N$ $.CH_3OH$, welches nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade als strahlig-krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse hinterbleibt. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich. Aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung fällt Platinchlorid das *Doppelsalz*, $[(C_7H_7)_3N.CH_3Cl]_2.PtCl_4$, als orangefarbigen Niederschlag, der bei 197° schmilzt, sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, nur etwas in heifsem Wasser löst. Wird die Ammoniumbase erhitzt, so zerfällt sie in Tribenzylamin und Methylalkohol. Bei längerem Erhitzen des Tribenzylamins mit Jodmethylüberschufs im zugeschmolzenen Rohre auf 150° werden die Benzylreste sämmtlich durch Methyl ersetzt, indem nach der Gleichung $(C_7H_7)_3N + 4CH_3J = 3C_7H_7J + (CH_3)_4NJ$ sich Benzyljodid und Tetramethylammoniumjodid bilden. — *Tribenzyläthylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_3N.C_2H_5J$ [1]), wurde analog dem Methylderivate dargestellt. Es bildet farblose, rhombische, bei 190° schmelzende Krystalle, die Alkohol und heifses Wasser ziemlich leicht lösen. Wird Tribenzylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht Benzyljodid und es werden, je nach der Reactionstemperatur, alle oder nur einige der Benzylreste durch Aethyl vertreten. *Tribenzylisopropylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_3N.CH(CH_3)_2J$, wurde bei einer Temperatur von 120° im geschlossenen Rohre dargestellt. Das mit Aether gewaschene Rohproduct erschien aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Heifses Wasser nimmt es nur schwer auf, ebenso Alkohol. Beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Normalpropyljodid entsteht nicht das Additionsproduct, sondern je nach der Temperatur Benzyltripropylammoniumjodid oder Tetrapropylammoniumjodid oder auch beide neben einander. Die Trennung der zwei Körper von einander gelang nur schwierig. Tribenzylamin und Benzylchlorid liefern beim Erhitzen mit einander nicht das entsprechende Additionsproduct. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erfolgt keine Einwirkung und bei 150° erfolgt Verharzung unter Bildung von salzsaurem Tribenzyl-

---

[1]) JB. f. 1874, 757 (Vasca-Lanza).

amin und vorwiegend *salzsaurem Dibenzylamin*. Das letztere wird, durch die aus dem Benzylchlorid hervorgehende Salzsäure, aus dem Tribenzylamin nach der folgenden Gleichung[1]) gebildet: $(C_7H_7)_3N + 2\,HCl = (C_7H_7)_2NH.HCl + C_6H_5CH_3$. — Trägt man Tribenzylamin (1 Thl.) in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure (2 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (5 Thln.) unter Abkühlen ein und gieſst die klare Lösung in viel Eiswasser, so fällt ein gelber, aus zwei Nitroverbindungen bestehender Niederschlag aus. Diese letzteren lassen sich durch Alkohol von einander trennen. Die eine ist in solchem beim Kochen löslich und scheidet sich, verunreinigt durch eine kleine Menge der zweiten Verbindung, in der Kälte als zähe, harzige Masse wieder aus, deren Reinigung nicht gelang. Die in Alkohol nicht lösliche zweite Nitroverbindung krystallisirt aus heiſsem Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 159° und von der Zusammensetzung $(C_7H_6NO_2)_3N$. Der Körper löst sich nicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heiſsem Eisessig. Er ist vielleicht mit dem von Strakosch[2]) beschriebenen *Trinitrotribenzylamin* identisch.

Nach H. Wichelhaus[3]) ist die völlige Trennung der verschiedenen im gewöhnlichen *Methylviolett* (aus reinem Dimethylanilin) enthaltenen Basen[4]) von einander durch Petroleumäther mühsam. Nach dieser Trennungsmethode würden die beiden früher[5]) erwähnten Basen nahezu in gleicher Menge vorliegen, jedoch unter schwachem Ueberwiegen der nicht krystallisirenden, in Petroleumäther unlöslichen. — Diese letztere, also der Hauptbestandtheil der *Methylviolettbasen*, ergiebt mit Salzsäure eine rothviolette Lösung, die intensiv violett, mit röthlichbrauner Nüance färbt. Die *Salze* der Base sind messing- bis kupferfarbige, glänzende, nicht krystallisirbare Massen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht eine weiſse, amorphe, sehr leicht verharzende, bei Luftzutritt sich rasch violett fär-

---

[1]) Dieselbe ist hier wie im Original unrichtig (*F.*). — [2]) JB. f. 1873, 711 (dort tertiäres Nitrobenzylamin genannt). — [3]) Ber. 1886, 107. — [4]) JB. 1883, 1802.

bende *Leukobase.* Kocht man das Chlorid der Farbbas überschüssiger Salzsäure unter Ersatz der verdampfenden etwa 200 Stunden am Rückflufskühler, so erfolgt eine glatt setzung. Man stumpft zur Isolirung der entstandenen Pr die Hauptmenge der Säure ab und verdünnt stark mit W wodurch eine krystallinische, basische Fällung entsteht, wi im Filtrate Dimethylanilin enthalten ist. Der Niederschlag nach dem Krystallisiren aus Alkohol kleine, weifse, warzen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und von der Z mensetzung $C_{16}H_{18}N_2O$. Diese *Base* erzeugt mit Platin ein krystallinisches *Chloroplatinat* und ergiebt bei der Red ein *Hydrol.* Wichelhaus schreibt der Base die Const $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)H]$ eines *Trimethyldiamido phenons* zu. Aus diesem resp. aus seinem Hydrol und Dim anilin würde sich aber nach einem Patente [1]) der Bad Anilin- und Sodafabrik als Farbbase Pentamethyltriamidotrip carbinol ableiten, nach: $C_{16}H_{18}N_2O + C_8H_{11}N = C_{24}H_{29}N_3($ nicht krystallisirende Base aus Methylviolett wäre demnach *methyltriamidotriphenylcarbinol.* — Der nochmals sorgfält reinigte, krystallisirende, zweite [2]) basische Bestandthe Methylvioletts stellte mefsbare, monosymmetrische Krystal weniger gut bestimmte Prismen vor, über welche bereits richtet wurde und die bei 196 bis 197° schmelzen. Die erwähnten, grofsen Krystalle lösen sich ungefähr gleich le Aether, Aceton und Petroleumäther, schwerer in Alkohol leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Au zol umkrystallisirt, geben sie lange, büschelig gruppirte N die in Folge des Verlustes von Krystallbenzol rasch verw Der Körper schmilzt bei 195° und hat die Zusammens $C_{25}H_{31}N_3O$. Die *Salze* der Base krystallisiren sehr gut und blauviolett. Das trockene *Chlorid* und *Sulfat* sind m gelb, das *Nitrat* cantharidengrün gefärbt. Bei der leicht genden Spaltung durch Salzsäure entstehen in kurzer Ze methylanilin und *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $C_{17}H_{20}N_2($

---

[1]) JB. f. 1884, 1866. — [2]) JB. f. 1883, 1802. — [3]) JB. f. 1885, 2

Schmelzpunkt 178° [1]). Hiernach ist die im gewöhnlichen Methylviolett enthaltene krystallisirbare Base, welche mit Dimethylanilin und Chloranil [2]) vorwiegend entsteht, und deren zweckmäſsigste Darstellungsweise auf der Anwendung von Chlorkohlenoxyd [vgl. die Patente [3]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik] beruht, *Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol*. Messungen an Krystallen der Chloride verschiedenen Ursprunges stimmten zu Hofmann's [4]) Mittheilungen über krystallisirtes Methylviolett. — Bei der Zersetzung von *Pararosanilin*, $C_{19}H_{19}N_3O$, und *Rosanilin*, $C_{20}H_{21}N_3O$, durch Salzsäure in der obigen Weise entstehen nicht zwei verschiedene Amidoketone, sondern in beiden Fällen bildet sich das gleiche (neue) *Diamidobenzophenon*, $CO(C_6H_4NH_2)_2$, im ersteren neben Anilin, im letzteren neben o-Toluidin. Dieses Amidoketon löst sich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und erscheint aus Alkohol in schönen, farblosen, an der Luft rosa werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 237°. Zur Isolirung der Base destillirt man das Reactionsproduct mit Alkali und Wasserdampf, löst das rückständige basische Product in nur so viel verdünnter Schwefelsäure, daſs eine neutrale Flüssigkeit resultirt, dampft ein und läſst krystallisiren. Es scheidet sich alsdann das *Sulfat*, $C_{13}H_{12}N_2O . H_2SO_4$, des Amidoketons in groſsen, hellbraunen, platten Nadeln aus. Das *Chlorhydrat* krystallisirt im Exsiccator in groſsen, platten Tafeln.

B. Rathke [5]) bemerkt, dass Er die der Farbenfabrik, vorm. Fr. Bayer u. Co. patentirte [6]) Erzeugung von *Methylviolett* aus Dimethylanilin mit Hülfe von *Per-(Tetra-)chlormethylmercaptan* schon früher gekannt, aber nicht veröffentlicht habe, weil die Ausbeute und die Beschaffenheit des Productes nicht befriedigend waren. Auch bei Variirung der Versuchsbedingungen fielen die Resultate ungünstig aus. Als gemäſs obiger Patentvorschrift 1 Thl. Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit 2 Thln. Dimethylanilin (ziemlich genau 3 Mol.) zusammengebracht wurden, erfolgte in der Kälte

[1]) JB. f. 1876, 494. — [2]) JB. f. 1879, 1169; f. 1880, 1381; f. 1881, 1334; f. 1883, 1802. — [3]) JB. f. 1883, 1798; f. 1884, 1858, 1864. — [4]) JB. f. 1885, 27. — [5]) Ber. 1886, 397. — [6]) JB. f. 1885, 2222.

nur eine sehr langsame und unvollständige Einwirkung, d
bei Wasserbadtemperatur eine äufserst heftige Reaction.
scheinend fallen die Resultate günstiger aus, wenn in der K
Aluminiumchlorid zugesetzt wird. Es findet dabei eine Selb
erhitzung statt, welche durch allmählichen Zusatz des Chlorali
miniums sich einigermafsen reguliren läfst. Die beim Erkalten
erstarrende Masse zeigt keinen Mercaptangeruch mehr. Beim
Auskochen mit Wasser hinterbleiben grüne, theerige Massen, die
sich schwer entfernen lassen. Ihre Menge ist bei Weglassen des
Aluminiumchlorids viel bedeutender. Diese theerigen Substanzen
haben basischen Charakter, indem sie von starker Salzsäure fast
vollständig aufgenommen werden. Freier Schwefel tritt bei jener
Reaction nicht auf. Aus der von den Theermassen abfiltrirten
wässerigen Lösung ergaben sich in sehr geringer Menge schöne
goldglänzende Nadeln von Methylviolett, aus welchen sich di
Leukobase (Hexamethylparaleukanilin [1]) vom Schmelzpunkt 172 b
173° erhalten liefs. Die Mutterlauge von den Krystallen liefer
durch Aussalzen u. s. w. noch eine weitere Menge von Methylviole
Von den Nebenproducten der Reaction wurden in dieser Mutt
lauge und in jenen theerigen Massen bis jetzt *geschwefeltes I
methylanilin* (*Tetramethylthioanilin* [2]) und Leukoviolett identifici
Den Angaben Tursini's [2]) über das Tetramethylthioanilin fü
Rathke noch die folgenden hinzu. Die Base löst sich schw
in Ligroïn und kann durch letzteres aus ihrer Schwefelkohl
stofflösung gefällt werden. Verdünnte Essigsäure nimmt
leicht auf. Essigsaures Natrium schlägt sie aus den Auflösung
ihrer Salze nieder. Mit Eisessig und Mangan- oder Bleihyp
oxyd giebt die Base schon in der Kälte sofort eine tiefbla
Färbung. Die Base wurde nur aus den Mutterlaugen vom Meth
violett abgeschieden, indessen zeigten auch die theerigen Mass
die erwähnte Farbenreaction. — Aus dem in der Methylviole
mutterlauge vorgefundenen *Leukoviolett* liefs sich weder He
noch Pentamethylleukanilin rein darstellen. Seine farblose Lösu
in Eisessig lieferte mit Braunstein eine etwas röthlichere F

---

[1]) JB. f. 1885, 928. — [2]) JB. f. 1884, 670.

bung, als solche dem Krystallviolett eigen ist. Rathke ist der Meinung, dafs dieser Procefs zur Darstellung des Methylvioletts keine befriedigenden Resultate ergeben könne. — Das *Tetramethylthioanilin* erzeugte mit salpetriger Säure keinen Farbstoff, sondern eine gelbe *Nitroso-* oder *Nitroverbindung*. — Zum Schlusse macht Derselbe noch die folgende Mittheilung. Als einmal das Perchlormethylmercaptan zunächst mit Chloraluminium allein versetzt wurde, wobei sich unter Selbsterhitzung eine salbenartige Masse bildete, und dann erst das Dimethylanilin hinzukam, ergab sich nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade, wobei kein Chlorkohlenstoff auftrat, sowie späterem Erwärmen mit Wasser *Tetrachlorkohlenstoff*. Letzterer mufste aus einer Aluminiumverbindung durch Wasser abgeschieden worden sein.

Die Abhandlung von A. Bernthsen über *Methylenblau*, elche schon im vorigen Jahresberichte [1]) besprochen wurde, ist ich in einem anderen Journale [2]) erschienen.

R. Möhlau [3]) fand eine neue [4]) Methode zur Darstellung s *Acridins*, welche in der Condensation von Anilin mit einem Diderivate des Benzols besteht. *Anilin* (1 Thl.) wurde mit Chlork (2,3 Thln.) und *Salicylaldehyd* (1,3 Thln.) 15 Stunden am ckflufskühler auf 260° erhitzt. Die mit Natronlauge behandelte d mit Wasser gewaschene, sodann bei 100° getrocknete Schmelze b durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit asser und Destillation des alkalisch gemachten Filtrates mit asserdampf neben etwas Anilin das *Acridin*, $C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\ | \\ CH\end{matrix}\right>C_6H_4$, elches sich aus dem Destillate in farblosen Nädelchen vom chmelzpunkt 107° abschied. Die weitere Identificirung der Verindung geschah durch Darstellung des *Platindoppelsalzes*, $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, welches gelbe mikroskopische Nädelchen ildete, und des *Sulfits* [5]), sowie durch Untersuchung der physiogischen Wirkung der Base. Die Ausbeute an Acridin betrug

---

[1]) JB. f. 1885, 2223. — [2]) Monit. scientif. [3] 16, 593. — [3]) Ber. 1886, . — [4]) JB. f. 1870, 777; f. 1883, 678; f. 1884, 676. — [5]) JB. f. 1883,

nur 0,5 Proc. vom Gewichte der Ausgangsmaterialien. — A
p-Oxybenzaldehyd und *Benzaldehyd* lieferten unter gleichen U
ständen wie der Salicylaldehyd, Acridin.

J. Walter[1]) hat bei der Fabrikation des *Diphenylamins*
Auftreten von *Acridin* beobachtet. Das letztere sammelt
beim Destilliren des Rohproductes in den zuletzt übergehen
Antheilen an. Zur Isolirung des Acridins wurde diese Frac
mit concentrirter Salzsäure erwärmt, viel kaltes Wasser hi
gefügt, ausfallende Schmiere abgezogen und die Lösung
Natronlauge fractionirt gefällt. Die über Nacht fest geword
Abscheidungen behandelt man mit verdünnter Schwefels
fällt die Lösung mit Natriumdichromat, zersetzt das ausfall
chromsaure Acridin mit Ammoniak und nimmt die freie Base
kochendem Wasser auf, aus welchem sie beim Erkalten
krystallisirt. Walter glaubt, dafs in diesem Falle das Ac
aus o-Tolylphenylamin entstanden sei[2]), welches letztere ei
geringen Gehalte des Anilins an o-Toluidin seine Bildung
danke.

F. Jourdan's[3]) Arbeit über Synthesen von Derivaten
Hydroacridins und *Acridins* ist auch in ein anderes Journ
übergegangen.

A. Bernthsen und A. Osann[5]) berichteten über
Krystallform einiger *Acridinderivate*. *Methylphenylacridin*
jodid, $C_6H_5C \equiv [-C_6H_4\overset{\downarrow}{N}(CH_3, J) - C_6H_4-]$[6]), bildet gr
schwarze, glasglänzende, monokline Prismen: $\acute{a} : \overset{\perp}{b} : \dot{c}$
$= 1,1872 : 1 : 0,79235$, $\beta = 76^0\,31'\,20''$. Von Flächen wu
beobachtet: ∞P, $-P\acute{\infty}$, $-P\overset{\perp}{\infty}$ und $\infty P\overset{\perp}{2}$. Die Fundame
winkel waren $\infty P : \infty P = 82^0\,03'\,30''$, ∞P (vorn) : $-P$
$54^0\,26'$ und ∞P (hinten) : $-P\acute{\infty} = 70^0\,09'$. Die Spaltba
ist vollkommen nach dem Prisma ∞P. Die Ebene der optis
Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. — *Methylphenyl*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **34**, 134 (3). — [2]) Graebe, JB. f. 1884, 676. —
f. 1885, 929. — [4]) Monit. scient. [3] **16**, 1249. — [5]) Ber. 1886, 425. —
f. 1883, 680.

hydroxyd, $C_6H_5C\equiv[-C_6H_4\dot{N}(CH_3, OH)-C_6H_4-]$ [1]), liefs
nähernde krystallographische Messungen zu. Das System
trikline. Da nur wenige Flächen vorhanden waren, so
ne Berechnung des Axenverhältnisses unmöglich. — *Methyl-*
, $CH_3C\equiv[-C_6H_4-\dot{N}-C_6H_4-]$ [2]), krystallisirt aus Alkohol
tisch. $a : c = 1 : 0{,}23977$. Gewöhnlich sind die Formen
∞*P* und *P* vertreten. Die Doppelbrechung ist eine starke.
ie Abhandlung von Ad. Claus und C. Nicolaysen [3]) über
lacridin ist auch an anderer Stelle [4]) erschienen.
H. Reed [5]) erhielt bei der Einwirkung von *Methylal* und
auf *β-Naphtylamin* in Gegenwart von Salzsäure neben
enig *Methylnaphtochinolin* beträchtliche Mengen *β-Naphto-*
, $C_{10}H_6=[-N-,-CH-]=C_{10}H_6$. Letzteres erscheint aus
in langen, strohgelben, bei 216° schmelzenden Nadeln. —
gab mit Methylal ein weifses Product von den Eigen-
n des *Hydroacridins.*
Bornemann [6]) machte eine Notiz über die Skraup'sche
insynthese. La Coste [7]) konnte zwar aus *o*- und *p*-, nicht aber
-Mononitroanilin das entsprechende *Nitrochinolin* erhalten,
im letzteren Falle beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol
chwefelsäure m-Phenanthrolin [8]), $C_{12}H_8N_2$, neben wenig
enanthrolin resultirte. o- und p-Nitranilin ergaben bei
r Behandlung keine Phenanthroline. Bornemann hat nun
r Darstellung von *p-Mononitrochinolin* aus 50 g p-Nitranilin
2,5 g des *p-Phenanthrolins* oder *Pseudophenanthrolins*,
N_2, gewonnen, welches Skraup und Vortmann [9]) aus
p-Phenylendiamin durch Kochen mit Glycerin, Nitro-
und Schwefelsäure dargestellt hatten. Zur Isolirung des
phenanthrolins krystallisirte Bornemann das Reactions-
t aus kochendem Wasser um, kochte es darauf mit Alkohol
ierkohle, und fällte aus dem Filtrate das p-Nitrochinolin

B. f. 1883, 681; f. 1884, 683; f. 1885, 940. — [2]) JB. f. 1883, 678. —
1885, 934. — [4]) Monit. scientif. [3] 16, 1245. — [5]) J. pr. Chem. [2]
— [6]) Ber. 1886, 2377. — [7]) JB. f. 1883, 1315. — [8]) JB. f. 1882,
[9]) JB. f. 1883, 744.

durch Wasser. Die Mutterlauge lieferte später das *Hydrat* [1] Pseudophenanthrolins in gefärbten dicken Nadeln, die aus Al unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurden.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner [2]) besprachen die stitution einiger *Chinolinderivate*. — Die Cinchoninsäure bekanntlich die p- oder γ-, die Chinaldinsäure [4]) die o- od und die durch Erhitzen der Acridinsäure von Graebe und C hervorgehende *Chinolinmonocarbonsäure* [6]) die *m*- oder *β-Chi monocarbonsäure*. Diese drei Säuren (Benzochinolincarbonsä enthalten das Carboxyl an den Pyridinring gelagert. Von der drei bekannten [7]) Chinolinmonocarbonsäuren (Chinolin carbonsäuren), welche das Carboxyl an den Benzolrest ge enthalten, kannte man bereits die Constitution genau. Es dies die α- oder o- und die γ- oder p-Chinolinbenzcarbons welche mit Hülfe der Glycerinreaction aus o- resp. p-A benzoësäure entstehen. Die Constitution der sogenannten *m-C linbenzmonocarbonsäure* [8]) aus Glycerin und m-Amidobenzoë war noch unsicher. — Skraup und Brunner haben nun d kannten *Toluchinoline* (*Methylchinoline*) oxydirt und aus *o-* [9]) *p-Toluchinolin* [10]) ausschliefslich *o-* resp. *p-Chinolinbenzmonoca säure* erhalten. — Verschiedenartige Resultate ergaben abe Versuche mit dem sogenannten *m-Toluchinolin* [11]) aus *m-A toluol*, welches jetzt mittelst o-Nitrophenol dargestellt wurde Reinigung ist das in üblicher Weise gereinigte Oel in alkohol Lösung in das saure Sulfat [11]) überzuführen. Aus diesem un der Mutterlauge entstanden zwei verschiedene Toluchinoline Siedepunkte der letzteren waren fast die gleichen, nämlich hungsweise 250° und 250 bis 252°. Auch die *Chloroplatinate* sc zen bei der nämlichen Temperatur (223 bis 224°) und hatten di Zusammensetzung, $(C_{10}H_9N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$. Dagegen sc das *Pikrat* der ersteren *Base* bei 237°, dasjenige der z

---

[1]) JB. f. 1883, 744. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 139. — [3]) JB. f. 188 — [4]) JB. f. 1883, 1325. — [5]) JB. f. 1880, 545. — [6]) JB. f. 1883, 1210 (β chinolincarbonsäure). — [7]) Skraup und Schlosser, JB. f. 1881, 91 [8]) JB. f. 1881, 912 f. — [9]) JB. f. 1881, 910. — [10]) JB. f. 1881, 911. — f. 1882, 1080.

niedrigerer Temperatur und nur allmählich. Das *Pikrat* :en *Base* lieferte durch systematisches Umkrystallisiren hol ein leichter lösliches Salz vom Schmelzpunkt 197 und das obige, viel schwerer lösliche vom Schmelzpunkt as aus dem sauren Sulfate erhaltene *Chromat* löst sich schwer in heifsem Wasser und schmilzt bei 88 bis 90°. den höchst siedenden Theilen der Mutterlaugenbase lte *Chromat* ist leicht löslich. Das dem bei niedrigerer tur schmelzenden Pikrate zu Grunde liegende *Tolu-* konnte nicht isolirt werden. Das früher von Skraup[1]) rivat beschriebene Toluchinolin aus m-Toluidin gab bei rführung in das Pikrat ebenfalls die obigen Resultate. — xydation des obigen, aus dem sauren Sulfate wieder ab- nen *Toluchinolins* resultirte eine neue *Chinolinbenzmono- ure*, $C_{10}H_7NO_2$. Zur Darstellung der letzteren erhitzt s Toluchinolin (2 g) mit Chromsäure (3 g), Schwefelsäure l Wasser (15 g) während etwa drei Stunden auf 150°, Masse rein grün wird. Sodann wurde mit kohlensaurem neutralisirt, unzersetztes Toluchinolin durch Wasserdampf eben, der Verdampfungsrückstand des Filtrates in Wasser las nunmehrige Filtrat mit essigsaurem Kupfer gefällt ziemlich rasch beim Stehen, fast sofort beim Erwärmen isch werdende Niederschlag in heifser, wässeriger Flüs- it Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelkupfer zieht kochendem Wasser vollständig aus und läfst die Lösung iren. Die sofort und die aus der Mutterlauge aus- ne Säure erwies sich als ein und derselbe Körper. Die lusse noch aus schwach salzsäurehaltigem Wasser um- irte neue Chinolinbenzcarbonsäure war wasserfrei, schmolz und bildete feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Sie schwer in kaltem, leichter in heifsem, namentlich schwach haltigem Wasser und giebt beim Erhitzen mit Kalk Eisenvitriol erzeugt in der wässerigen Lösung keine, rid eine sehr schwache, gelbe Färbung. Die Lösung

f. 1882, 1080.

des Ammoniumsalzes giebt mit löslichen Kupfer-, Silber-, Blei-, Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilberoxyd-salzen Niederschläge. Das basische *Kupfersalz*, $C_{10}H_6NO_2CuOH . H_2O$, ist anfangs bläulichgrün und flockig; später wird es schön grün. Die Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze sind bräunlich resp. rehbraun gefärbt. Das *Kobaltsalz* bildet röthlichweiſse, langsam in rosenrothe Krystallwarzen übergehende Flocken. Auch das grünlichweiſse Flocken vorstellende *Nickelsalz* wird allmählich krystallinisch. Die übrigen der genannten *Salze* sind weiſs. Aus einer Lösung der Säure in heiſser, mäſsig concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_7NO_2 . HCl . H_2O$, in gut ausgebildeten Prismen, die an beiden Enden in gleicher Richtung schief abgeschnitten erscheinen. Das Salz löst sich unverändert in wenig Wasser, sehr schwer in kalter, concentrirter Salzsäure. Es wird durch viel Wasser zerlegt. A. Březina untersuchte die Verbindung krystallographisch. Das System ist das trikline: $a : b : c = 0,4493 : 1 : 0,3774$. ξ ist $= 88^0\,29,1'$, $\eta = 118^0\,36,5'$, $\zeta = 92^0\,45,9'$. Von Formen zeigten sich (010), (110), $(1\bar{1}0)$, (011) und $(0\bar{1}1)$. Die Fundamentalwinkel sind (010) : (110) $= 66^0\,28'$, (110) : $(1\bar{1}0) = 43^0\,03'$, (010) : (011) $= 68^0\,56'$ und (011) : $(0\bar{1}1) = 42^0\,32'$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, scheidet sich aus kochender, wässeriger Flüssigkeit bei sehr langsamem Erkalten in ziemlich groſsen, dunkel orange-rothen, dicken Prismen ab. Diese sind monoklin: $a : b : c$ ist $= 0,6923 : 1 : 0,6026$, $\eta = 103^0\,12,3'$. Die beobachteten Formen sind (110), (101) und $(\bar{1}01)$, die Fundamentalwinkel (110) : $(1\bar{1}0)$ $= 67^0\,58'$, (110) : (101) $= 51^0\,38'$ und $(\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01) = 62^0\,50'$. Die Constitution der Säure ist jedenfalls entsprechend derjenigen des seither mit m- bezeichneten Toluchinolins aus m-Toluidin [1]), also verschieden von derjenigen der Chinolinbenzcarbonsäure [2]) aus m-Amidobenzoësäure. — Dieselben haben weiter die *Terephtalsäure* genau nach der Vorschrift von Burckhardt [3]) nitrirt und des Letzteren diesbezügliche Angaben bestätigt. Das *Silb*

---

[1]) JB. f. 1882, 1080. — [2]) JB. f. 1881, 912. — [3]) JB. f. 1877, 768.

salz, $C_8H_5NO_6Ag$, der erhaltenen *Mononitroterephtalsäure*[1]) bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ein sandiges, gelbliches, wasserfreies, bei 120° beständiges Pulver. Es explodirt in höherer Temperatur schwach. Behufs Darstellung der *Amidoterephtalsäure*[2]) wurde die Nitrosäure mit Zinn (etwa 3 Atomen) und etwas überschüssiger Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Die Reduction verläuft sehr leicht und ruhig. Sobald die pulverige Nitrosäure sich völlig in das blätterige Zinndoppelsalz der Amidosäure verwandelt hat, giefst man in viel Wasser, wodurch sich die freie Amidosäure sofort rein abscheidet. Das erhaltene schön gelbe Pulver löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. Die Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren schön blau. Die aus der Amidosäure erhaltene *Oxyterephtalsäure* zeigte alle von Burckhardt (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften. — Zur Ueberführung der *Amidoterephtalsäure* in eine *Chinolinbenzdicarbonsäure* wurde jene (4 g) mit o-Nitrophenol (1,9 g), Glycerin (5,5 g) und Schwefelsäure (6,6 g) eine Stunde hindurch auf 160 bis 180° erhitzt. Zur Reingewinnung der Chinolindicarbonsäure wurde in viel Wasser gegossen, das Filtrat genau mit Chlorbaryum ausgefällt, stark concentrirt, das auskrystallisirende Chlorhydrat der neuen Säure in wässeriger Lösung mit Baryumhydrat neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und die freie Chinolinbenzdicarbonsäure, $C_{11}H_7NO_4$, durch Essigsäure abgeschieden. Die Säure war nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salzsäure fast rein weifs. Auch aus den verschiedenen Mutterlaugen entstand dieselbe Säure. Diese löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, aus welchem sie in 2 Mol. Wasser enthaltenden, langen, spröden, zu langen Büscheln vereinigten, bei 268 bis 270° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Am leichtesten wird sie von heifsem, mäfsig stark salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Nach Ansicht Derselben hat Nölting[3]) die gleiche Säure aus *Amido-p-xylol* erhalten. Beim Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt entwickelt dieselbe Kohlensäure. Bei

---

[1]) JB. f. 1877, 768. — [2]) Siehe Burckhardt a. a. O. — [3]) Chemikerzeitung, 1886.

der Sublimation tritt Zersetzung ein. Das Sublimat schmil 310° noch nicht (siehe unten). Die Dicarbonsäure gieb Eisenvitriol und Eisenchlorid keine Reaction. Die wäs Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit essigsaurem Kupfer bläulichgrünen Niederschlag, mit Eisenvitriol zunächst eine rothe Färbung, dann eine braunrothe Fällung, mit Eisenc einen gelbbraunen Niederschlag, mit salpetersaurem Koba nach zwölf Stunden gelbrothe Krystallkörner, mit schwefels Nickel ebenso chromgrüne Krystallwarzen. Die Fällunge Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen waren weifs. Das ba *Kupfersalz*, $(C_{11}H_5NO_4Cu)_2 . Cu(OH)_2 . H_2O$, ist ein flo bläulicher Niederschlag, der bei längerem Erwärmen etwas d wird und mikroskopische, unregelmäfsige Blättchen aufweist. Erwärmen der Säure mit concentrirter Salzsäure entsteht d letzterer fast unlösliche krystallinische *Chlorhydrat*, $(C_{11}H_7NO_4$. $3H_2O$, welches sehr leicht durch Wasser zerlegt wird. Das C *platinat*, $(C_{11}H_7NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, erschien aus wässeriger F keit als gelbrothes Krystallpulver, das durch Wasser oder A leicht zerlegt wird. Die beschriebene Säure ist ihrem Ursp nach als (*o-ana-*)*o-a-* oder *α-δ-Chinolinbenzdicarbonsäure* z zeichnen. In der Hitze (270 bis 280°) spaltete dieselbe K säure (1 Mol.) ab und lieferte ein Sublimat, welches nebe *ana-*(*a-*) wenig *o-Chinolinbenzmonocarbonsäure* [1]) enthielt. heifsem Wasser lösliche Säure erwies sich als die o-Chinoli carbonsäure (Schmelzpunkt 185°). Der unlösliche Theil des Sublimates ergab die über 357° schmelzende *Chinolinben carbonsäure* [2]) aus m-Amidobenzoësäure. Letztere Chinoli carbonsäure ist nach obiger Bildung aus *o-a*-Chinolinbenzdic säure als *δ-* oder *a-Chinolinbenzmonocarbonsäure* zu bezei Demnach ist die oben beschriebene neue *Chinolinbenzmonoc säure* (Schmelzpunkt 247° [3]) aus dem, mit Hülfe von m-To durch die Glycerinreaction hergestellten *Toluchinolin*, ebens letzteres selbst, ein *β-* oder m-Derivat. — Zum Schlusse de

---

[1]) JB. f. 1881, 913. — [2]) Daselbst; S. 912. — [3]) Siehe Skra Brunner, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; Tortelli, d

handlung stellten Dieselben die Reactionen der drei *Benzochinolin-* und der vier *Chinolinbenzmonocarbonsäuren* in einer Tabelle zusammen. Sie leiteten aus den Eigenschaften der sieben Säuren einige Schlüsse über den Einfluſs ihrer Constitution auf die Eigenschaften und das Verhalten derselben ab. Je mehr das Carboxyl sich im Benzolringe vom Stickstoff entfernt, desto höher liegt der Schmelzpunkt der Säure, desto leichter wird ihr Chlorhydrat durch Wasser zerlegt und desto weniger ist die Säure in Wasser löslich. Von den stabileren *Kupfersalzen* sind die meisten blau oder grün, nur diejenigen violett, bei deren Säuren — wie in der a-Chinolinbenzcarbonsäure und in der Cinchoninsäure — das Carboxyl am weitesten vom Stickstoff entfernt ist. — Skraup und Schlosser schlagen endlich noch vor, die drei im Pyridinringe substituirten Chinolincarbonsäuren einfach als (α-, β- resp. γ-) *Chinolincarbonsäuren* zu bezeichnen, nicht aber als *Benzochinolincarbonsäuren.* Die im Benzolkerne substituirten Chinolincarbonsäuren nennen Dieselben *o-*, *m-*, *p-* und *ana-* oder *a-Chinolinbenzcarbonsäuren.*

F. Just[1]) stellte in Fortsetzung Seiner[2]) Versuche über die Darstellung von Chinolinderivaten einige neue *Imidchloride* dar und berichtete über die Producte[2]) ihrer Umsetzung mit *Natriummalonsäureester.* Die neuen Imidchloride [allgemeine Imidchloridformel (R) Cl C=N R′] sind diejenigen der drei isomeren *Toluidine* und der beiden *Naphtylamine.* — *Benzoyl-p-toluidid-imidchlorid*, $C_6H_5(Cl)C=NC_6H_4(CH_3)_{[4]}$, wurde durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzoyl-p-toluidin und Phosphorpentachlorid am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Man destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum und zuletzt durch Hindurchsaugen eines trockenen Luftstromes in der Wärme ab, löst den Rückstand in heiſsem, über Natrium getrocknetem Petroleumäther, schüttelt die Lösung mit Thierkohle und läſst sie in verschlossenem Gefäſse stehen. Es schied sich alsdann nach längerem Stehen das Imidchlorid in groſsen, durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten Krystallen ab.

---

1) Ber. 1886, 979. — 2) JB. f. 1885, 952.

Die Substanz ist nach den Gleichungen $C_6H_5CO-NHC_6H_4(CH_3)$ $+ PCl_5 = C_6H_5CCl_2-NHC_6H_4(CH_3) + POCl_3$ und $C_6H_5CCl_2$ $-NHC_6H_4(CH_3) = HCl + C_6H_5CCl=NC_6H_4(CH_3)$ entstanden. Das Phosphoroxychlorid ergab sich in fast theoretischer Ausbeute. Das Benzoyl-p-toluididimidchlorid schmolz bei 52°. Die Krystalle wurden bei längerem Liegen an der Luft undurchsichtig und gingen in Benzoyl-p-toluidin über. Diese Zersetzung erfolgt rascher beim Kochen des Imidchlorides mit Wasser oder Alkohol. Benzoyl-p-toluididimidchlorid reagirt lebhaft mit p-Toluidin unter Bildung von salzsaurem p-Toluidin und *Benzenylditolylaminimid* $C_6H_5C\equiv[=NC_7H_7, -NHC_7H_7]$ [1]). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_6H_5CCl=NC_7H_7 + C_7H_7NH_2 = HCl + C_6H_5C$ $\equiv[=NC_7H_7, -NHC_7H_7]$. Auch auf Phenylhydrazin wirkt jenes Imidchlorid leicht ein. Das dabei entstehende Product ist noch näher zu untersuchen. Dasselbe ist ein rothgefärbter Körper vom Charakter der *Amidine*. — Um *Benzoyl-o-toluididimidchlorid* $C_6H_5CCl=NC_6H_4CH_{3[2]}$, zu erhalten, behandelt man Benzoyl-o-toluidin genau in der oben beim Benzoyl-p-toluidin angegebenen Weise mit Phosphorpentachlorid. Die neue Verbindung war nur schwer in Krystallen und nicht in ganz reinem Zustande zu erhalten. Indessen gab sie sich durch ihre Eigenschaften, sowie durch ihre Umsetzungen mit Wasser, Anilin und den Natriumverbindungen der Malonsäureester und Acetessigester entschieden als das Benzoyl-o-toluididimidchlorid zu erkennen. An feuchter Luft oder in Contact mit Wasser geht der Körper nach der Gleichung $C_6H_5CCl=NC_7H_7 + H_2O = C_6H_5CO-NHC_7H_7 + HCl$ in Benzoyl-o-toluidid über. Mit überschüssigem trockenem Anilin liefert das Imidchlorid unter starker Wärmeentbindung salzsaures Anilin und eine *Base*, welche aus salzsaurer Lösung durch Alkalien als weifser, voluminöser Niederschlag gefällt wird. — *Benzoyl-m-toluididimidchlorid*, $C_6H_5CCl=NC_6H_4CH_{3[3]}$, läfst sich aus Benzoyl-m-toluidin und Phosphorpentachlorid gewinnen. Es verhält sich völlig analog den entsprechenden o- und p-Verbindungen. Krystallisirt konnte es seither nicht erhalten werden.

1) JB. f. 1876, 711.

Das zu seiner Darstellung erforderliche *Benzoyl-m-toluidin*, $C_6H_5CO-NHC_7H_{7[m]}$, entsteht durch Reaction von Benzoylchlorid auf m-Toluidin und wird durch Digeriren mit Sodalösung, sowie Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 125°. — Die *Benzoylnaphtylaminimidchloride*, $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, sind von sehr grofser Beständigkeit und ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Sie werden aus den Monobenzoylderivaten des α- und β-Naphtylamins durch längeres Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade gebildet. Der Verlauf der Reaction ist der folgende: $C_6H_5CO-NHC_{10}H_7 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2-NHC_6H_5 + POCl_3$ und dann $C_6H_5CCl_2-NHC_{10}H_7 = HCl + C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, ohne dafs es gelänge, den Procefs auf die erste Reaction zu beschränken. — Das *Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid* erscheint aus Petroleumäther in grofsen, farblosen, blätterigen Krystallen vom Schmelzpunkt 68°. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Petroleumäther. An feuchter Luft werden die Krystalle matt und undurchsichtig, indem sich die Substanz allmählich in Benzoyl-β-naphtylamin zurückverwandelt. — *Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid*, $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, wird aus ganz reinem Benzoyl-α-naphtylamin genau in der für die β-Verbindung angegebenen Weise erhalten. Es krystallisirt ebenfalls schön, schmilzt bei 60° und ist viel leichter in kaltem Petroleumäther löslich als die Verbindung aus β-Naphtylamin. — Derselbe untersuchte die Einwirkung der Imidchloride auf Natriummalonsäureester, wobei die Reaction, wie beim Benzanilidimidchlorid [1]), stets in der Weise erfolgte, dafs das Natrium gegen den mit dem Chlor der Imidchloride verbundenen organischen Rest ausgetauscht wurde, wie dies die folgende Gleichung andeutet: $CH\equiv[-Na, =(COOC_2H_5)_2] + ClCR=NR' = NaCl + CH\equiv[-CR=NR', =(COOC_2H_5)_2$. Zur Ausführung dieser Reaction erwärmt man am besten 1 Mol. Imidchlorid mit 2 Mol. Natriummalonsäureester, suspendirt in Aether oder Petroleumäther, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Die Umsetzung erfolgt alsdann nach dem

[1]) JB. f. 1885, 952.

Schema: $2CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-Na] + RC(Cl)=NR' = NaCl + C\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-Na,-CR=NR'] + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$. Die dabei entstehenden Natriumverbindungen sind intensiv gelb gefärbt und lösen sich theilweise in dem Aether auf. Auf Zusatz von Salzsäure zur Masse ergeben sich fast farblose Lösungen der freien Ester. Nach dem angegebenen Verfahren wurden die folgenden Körper dargestellt. Der *p-Tolylbenzenylmalonsäureäther*, $C_7H_7N=C=[-C_6H_5, -CH(CO_2C_2H_5)_2]$, aus Benzoyl-p-toluididimidchlorid und Natriummalonsäureester, bildet ein dickflüssiges Oel, welches auch nach zehn Monaten nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der von Werner untersuchte, aus Benzoyl-o-toluididimidchlorid und der Mononatriumverbindung des Malonsäureesters erhaltene *o-Tolylbenzenylmalonsäureäther*, $C_7H_7N=C=[-C_6H_5,-CH(CO_2C_2H_5)_2]$, erscheint aus Alkohol in grofsen, harten, stark das Licht brechenden Krystallen des monoklinen oder triklinen Systems. Er löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 95°. *m-Tolylbenzenylmalonsäureäther* wurde von Just seither noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. *β-Naphtylbenzenylmalonsäureäther*, $C_{10}H_7N=C=[-C_6H_5, -CH(CO_2C_2H_5)_2]$, aus Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester resultirend, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei 140,5°. Den *α-Naphtylbenzenylmalonsäureäther*, $C_{10}H_7N=C=[-C_6H_5-CH(CO_2C_2H_5)_2]$, stellte Zimmer aus Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester dar. Der Körper ähnelt sehr dem β-Derivate. Er schmilzt bei 145,5°. Beim mehrstündigen Erhitzen der vorstehend besprochenen Ester mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf etwa 120° erfolgen die nachstehenden Reactionen: $CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-C(C_6H_5)=NR'] + H_2O = CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2, -COC_6H_5] + NH_2R'$ und $CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-COC_6H_5] + 2HCl = 2CO_2 + 2C_2H_5Cl + CH_3COC_6H_5$. Die Tolylbenzenylmalonsäureester spalten sich dabei in Acetophenon und Toluidin, die entsprechenden Naphtylderivate in Acetophenon und Naphtylamin. Diese Zersetzung erfolgt schon theilweise beim Umkrystallisiren der Körper aus verdünntem Alkohol.

Derselbe[1]) hat Seine Untersuchungen[2]) über die Synthese von *Chinolinderivaten* aus *Imidchloriden* und der Natriumverbindung vom *Malonsäureester* weiter fortgesetzt; und zwar wurden zunächst die Imidchloride der drei isomeren Benzoyltoluidine (*Benzoyltoluididimidchloride*[3])) in Berücksichtigung gezogen. Diese ergeben mit Natriummalonsäureester die isomeren *Tolilbenzenylmalonsäureester*[3]), welche durch Erhitzen nach der Gleichung: $(CH_3)C_6H_4N{=}C(C_6H_5){-}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_2H_5OH + (CH_3)C_6H_3 {=}[{-}C(OH){=}C(CO_2C_2H_5){-}C(C_6H_5){=}N{-}]$ in Alkohol und isomere *Toluchinolinderivate* zerlegt werden. In der vorigen Originalabhandlung[3]) waren die directen Condensationsproducte aus den Benzoyltoluididimidchloriden und Natriummalonsäureester, in Folge eines Druckfehlers, fälschlich als *Tolylbenzenylmalonsäureester* bezeichnet worden. Diese Benennung ist in Tolilbenzenylmalonsäureester umzuändern, da man allgemein den Rest $C_6H_5N{=}$ „Anil" nennt, also $(CH_3)C_6H_4N{=}$ als „Tolil" bezeichnen mufs. Ebenso ist der Rest $C_{10}H_7N{=}$ als „Naphtil" zu bezeichnen und kommt dementsprechend den in der vorigen Originalabhandlung[3]) *Naphtylbenzenylmalonsäureester* benannten Körpern der Name „*Naphtilbenzenylmalonsäureester*" zu. — Der rohe *p-Tolilbenzenylmalonsäureäther*[3]) giebt bei etwa 160° Alkohol ab und liefert ein krystallinisches Reactionsproduct. Das so resultirende *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-p-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*), $C_6H_3(CH_3){=}[{-}C(OH){=}C(CO_2C_2H_5){-}C(C_6H_5){=}N{-}]$, löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, aus welchem es in farblosen, langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° erscheint. Die Verbindung stimmt in ihrem chemischen Verhalten völlig mit dem α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäureäthyläther[4]) (*α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxybenzchinolin*) überein. Sie besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Starke Salzsäure nimmt sie unter Bildung eines durch Wasser leicht zersetzbaren *Chlorhydrats* auf. Die Lösung giebt mit Platinchlorid ein aus Alkohol in rothen,

---

[1]) Ber. 1886, 1541. — [2]) JB. f. 1885, 952; vgl. die vorige Abhandlung. — [3]) Vgl. die vorige Abhandlung. — [4]) JB. f. 1885, 952.

derben Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat*. Bei längerem Kochen verseifen Alkalilaugen jenen Körper. Salzsäure fällt alsdann *α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxy-p-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin-β-monocarbonsäure*), $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2H)-C(C_6H_5)=N-]$, als voluminösen, weifsen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Dieser wurde durch Aufnehmen in Sodalösung und nochmalige Fällung mit Salzsäure gereinigt. Der Körper löst sich fast nicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Er schmilzt unter Zersetzung. Aetzende und kohlensaure Alkalien nehmen ihn auf. Aus den kohlensauren Salzen der alkalischen Erden treibt die Säure in der Hitze und in Gegenwart von wenig Wasser die Kohlensäure aus und erzeugt gut charakterisirte *Salze*. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer, essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Salzsäure nimmt die freie Säure auf. Letztere besitzt also auch noch basische Eigenschaften. Bei etwa 250 verliert die Verbindung genau 1 Mol. Kohlensäure und geht in *α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin*, $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)=N-]$, über. Letzteres läfst sich auch aus dem α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-p-toluchinolin durch Erhitzen mit mäfsig starker Salzsäure auf etwa 150° und spätere Zerlegung des entstandenen salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natrium darstellen. Das α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin zeigt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Schon Kohlensäure schlägt es aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge nieder. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 29[illegible] schmelzenden Blättchen. — Das aus dem *o-Tolilbenzenylmalonsäureäther* [1]) durch Erhitzen auf 170° neben 1 Mol. Alkohol von B. Werner erhaltene *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-o-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-o-toluchinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*), $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2C_2H_5)-C(C_6H_5)=N-]$, schmilzt bei 208,5°. — Ob das aus *m-Tolilbenzenylmalonsäureäther* [1]) entstehen

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

Condensationsproduct ein einheitlicher Körper ist, bleibt noch dahingestellt.

L. Knorr[1]) giebt an, dafs die von Ihm früher[2]) beschriebene *Substanz*, $C_{14}H_{16}N_2O_4$, aus *Acetessigäther* nicht mit *o*-, sondern mit *p-Phenylendiamin* erhalten worden sei. Der Verbindung kommt daher die Formel $C_6H_4=[-NH-CO-CH_2-CO-CH_3]_{2[1 u. 4]}$ zu. Es mufste also in der früheren Abhandlung nicht *o*-, sondern *p-Phenylendiimidobuttersäure* stehen. Ein *Chinolinderivat* liefs sich aus diesem Körper seither nicht darstellen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein und spaltet bei 100° p-Phenylendiamin ab.

A. Einhorn und R. Lauch[3]) machten weitere[4]) Mittheilungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf *Chinolinderivate*. Versetzt man einen wässerigen Chlorkalkauszug mit Borsäure und fügt *Chinolin* hinzu, so erfolgt eine starke Erwärmung, weshalb zweckmäfsig abzukühlen ist. Es scheidet sich basisch borsaures Calcium ab und es resultirt eine stark verharzte, *Carbostyril* neben Chinolin enthaltende Masse. Wird dagegen eine kalte, verdünnte Lösung von *borsaurem Chinolin*, welches aus einer heifsen Lösung von Chinolin in Borsäurelösung beim Erkalten auskrystallisirt, mit einem abgekühlten Chlorkalkauszuge versetzt, so scheidet sich eine *Verbindung*, C_9H_6NOCl, in langen, weifsen Nadeln aus. Dieselbe schmilzt nach öfterem Krystallisiren aus heifsem Wasser bei 112°. Aus einer Auflösung derselben in Alkalien fällt Kohlensäure Carbostyril. Auch unterchlorigsaures Natrium erzeugt mit borsaurem Chinolin je nach den Umständen entweder obigen chlorhaltigen Körper oder Carbostyril. Aus einer Mischung der wässerigen Lösungen von Carbostyrilalkali und unterchlorigsaurem Natrium fällt Kohlensäure ein mit dem obigen anscheinend identisches, chlorhaltiges Product (Schmelzpunkt 112°).

E. Erlenmeyer und J. Rosenhek[5]) berichteten weiter[6])

---

[1]) Ber. 1886, 3303. — [2]) JB. f. 1884, 1372. — [3]) Ber. 1886, 53. — [4]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst, Seite 990. — [5]) Ber. 1886, 489. — [6]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst Seite 990; Einhorn u. Lauch, diese Seite.

über die Producte der Einwirkung von *unterchloriger Säu* auf *Chinolin* und *substituirte Chinoline*. Additionsproducte a Chinolin und unterchloriger Säure liefsen sich seither nicht halten. Bei der früher[1]) ausgeführten Verwandlung des Chi lins in Carbostyril mit Hülfe von Chlorkalklösung und Borsä findet eine einfache Oxydation statt. Die Borsäure läfst s durch Monocalciumphosphat, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kaliu dichromat u. s. w. ersetzen. Aufserdem genügt es schon, Chi lin mit einer Chlorkalklösung unter oder ohne Zusatz ei Kobaltsalzlösung zu erwärmen, bis die bleichende Wirkung v schwunden ist. Aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirt rei Carbostyril beim Erkalten aus. Beim Arbeiten mit freier unt chloriger Säure entstehen neben Carbostyril noch verschied andere Körper, von welchen seither die folgenden identifi worden sind: Ein *Di*- und ein *Trichlorchinolin*, ein *Mono-* u ein *Trichlorcarbostyril*. Wahrscheinlich verdanken diese gechl ten Producte ihre Bildung dem Chlor, welches durch Einwirk von Salzsäure auf unterchlorige Säure sich gebildet haben ka Die Salzsäure geht vielleicht aus unterchloriger Säure du Reduction hervor. Das *Monochlorcarbostyril* wurde aus sei Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure abgeschieden. Die v Einhorn und Lauch[2]) erwähnte Verbindung C_9H_6NOCl, wel durch Lösen in Alkalien und Einleiten von Kohlensäure Car styril ergab, wird wahrscheinlich nur der Unterchlorigsäureät des Carbostyrils gewesen sein. Neben obigen gechlorten P ducten traten noch flüchtige Säuren der Ameisen- und Acrylsä reihe (Crotonsäure) auf. — Aus *Chinanisol* wurden seither du Einwirkung von unterchloriger Säure zwei flüchtige, krystallisi und ein nicht flüchtiger, krystallisirter Körper erhalten.

Ad. Claus und Fr. Collischonn[3]) machten weitere A gaben über das von Ihnen[4]) aus *Propylbromidchinolindibrom* durch Erhitzen erhaltene neue *Monobromchinolin*, welches

---

[1]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, dasel Seite 990; Einhorn u. Lauch, diesen JB. Seite 907. — [2]) Dieser JB. S 907. — [3]) Ber. 1886, 2763. — [4]) Dieser JB. Seite 925 ff.

om im Pyridinkerne enthält. Bei seiner Bildung entstehen
ſserdem gebromte Propanderivate, bromwasserstoffsaures Chino-
und das Bromhydrat jenes Bromchinolins. Man erhitzt am
ten zunächst einige Zeit auf 170° und steigert die Temperatur
n auf 190°. Das Destillat enthielt Propylbromid, Propylen-
mid und wenig von höher gebromten Propanen. Im Rückstande
den sich die Bromhydrate des Chinolins und des Bromchino-
vor. Destillirt man die Masse mit Wasserdampf, so zerlegt
das Salz des Bromchinolins und letzteres geht über. Das
e Monobromchinolin, C_9H_6BrN, ist ein schwach hellgelbes,
olinartig, aromatisch riechendes, bei 273 bis 274° (uncorr.)
endes Oel. Das *Bromhydrat*, $C_9H_6BrN.HBr$, erscheint aus
ſsem Eisessig in schönen, charakteristischen Krystallen, wäh-
d beigemengtes bromwasserstoffsaures Chinolin gelöst bleibt.
bromwasserstoffsaure Bromchinolin löst sich schwer und
er partieller Zersetzung in kaltem Wasser, leichter in Wein-
st, fast nicht in Chloroform. Aus angesäuerten, concentrirten,
oholischen Lösungen scheiden sich vierseitige Tafeln aus. Bei
sichtigem Erhitzen läſst sich das Salz bei etwa 190° unzer-
zt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Das *Chlorhydrat*,
$H_6BrN.HCl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln,
Alkohol und aus Eisessig in vierseitigen Tafeln. Es subli-
t leicht und ohne zu schmelzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6BrN.$
$l)_2.PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als gelbes, kry-
llinisches Pulver nieder, das aus verdünnter Salzsäure in fei-
, orangegelben, wasserfreien Nadeln krystallisirt. Das *Nitrat*
det kleine, meistens concentrisch gruppirte, bei 180° (uncorr.)
melzende Prismen, das *Sulfat* kleine, in trockenem Zustande
182 bis 183° (uncorr.) schmelzende Nädelchen. Letzteres
sociirt mit Wasser sofort. Das *Dichromat*, $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$,
ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der aus heiſsem
sser in flachen, kurzen Prismen krystallisirt. Das Salz sintert
etwa 139° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 144
145°. *Monobromchinolin-Silbernitrat*, $(C_9H_6BrN)_2.AgNO_3$, fällt
einer ziemlich verdünnten, schwach salpetersauren Lösung
Bromhydrats auf Zusatz von überschüssigem, salpetersaurem

Silber in voluminösen Krystallbüscheln aus, die bei 172 bis 173° schmelzen und in höherer Temperatur verpuffen. — Dasselbe Bromchinolin ergiebt sich in folgender Weise. Man versetzt eine ätherische Lösung von Chinolin mit einer eben solchen von Brom, zerreibt den nach einigen Stunden gesammelten, krystallinischen, dunkelorangerothen Niederschlag von *bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid*, $C_9H_7N.HBr.Br_2$, wäscht ihn mit Aetheralkohol und mit Aether aus und krystallisirt aus heifsem Chloroform um. Es entstehen schöne, glänzende, granatrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 88° (uncorr.), die an der Luft leicht Brom verlieren und matt werden. Derselbe Körper resultirt durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine ätherische Lösung von Chinolin, Lösen des in Nadeln ausfallenden Chinolinbromhydrats in warmem, bromhaltigem Chloroform und Erkaltenlassen. — Das in gleicher Weise sich ergebende *salzsaure Chinolindibromid*, $C_9H_7N.HCl.Br_2$, bildet kleine, orangegelbe Kryställchen, die bei 100 bis 105° schmelzen und sich schon beim Umkrystallisiren aus Chloroform zersetzen, wobei gelbe und tiefrothe Krystalle auftreten. — Beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Chinolindibromids auf höhere Temperatur zerfällt es in Bromwasserstoff und Bromchinolin. Bei 180° erfolgt die Umsetzung ganz glatt. Durch übermangansaures Kalium werden nach Claus und Gadebusch aus dem Bromchinolin *Oxalylanthranilsäure*, $C_6H_4(CO_2H)-NHCOCO_2H$, [1]) und eine *Monobrompyridindicarbonsäure*, $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$, erzeugt. Das Mengenverhältnifs beider Körper wechselt je nach dem Verlaufe der Oxydation. Man trennt die beiden Verbindungen durch kaltes Wasser, in welchem die erstere schwer, die zweite leicht löslich ist. Den Schmelzpunkt der Oxalylanthranilsäure fanden Dieselben abweichend von Friedländer und Ostermayer [1]) (200°) zu 210°. Die einmal geschmolzene Säure erstarrt nicht wieder. Das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. Wasser und bildet schöne Nädelchen. — Die *Brompyridindicarbonsäure*, $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. Ihre schwach gelblichen Kry-

---

[1]) JB. f. 1882, 610 (Friedländer u. Ostermayer).

lle schmelzen unter Zersetzung bei 165°. Dabei entsteht die 183° (uncorr.) schmelzende *Monobromnicotinsäure.* — Wasser ift bei 120° und alkoholische Kalilösung bei Wasserbadtempeur das vorliegende Bromchinolin nicht an. Dieselben halten letztere für *γ-Monobromchinolin*, C_6H_4=[–CBr=CH–CH=N–]. Product ähnelt in vielen Punkten dem p-Bromchinolin von Coste[1]). So krystallisiren die *Nitrate* und *Sulfate* ganz gleich schmelzen beziehungsweise bei den nämlichen Temperaturen resp. 183°). Dagegen weichen die *Bromhydrate* und *Chlorrate* beider Basen bezw. sehr von einander in der Krystalln ab. Dazu enthält das Chloroplatinat des p-Bromchinolins Iol. Krystallwasser, dasjenige des neuen Bromchinolins dagegen nt. Die Salze des p-Bromchinolins können, zum Unterschiede denen der neuen Base, unzersetzt mit Wasser gekocht wer-. Das hier in Betracht kommende, früher [2]) als neu bezeichnete nobromchinolin ist identisch mit dem von La Coste[3]) durch ecte Bromirung von Chinolinchlorhydrat neben Dibromchinoerhaltenen Monobromchinolin vom Siedepunkt 270°.

W. La Coste's[4]) Abhandlung über *Monojodchinolin*, welche vorigen Jahresberichte leider übersehen worden ist, möge hier tz finden. Unter Anwendung von *p-Monojodanilin* bei der benten Skraup'schen Chinolinsynthesen-Methode liefs sich ein chinolin nicht gewinnen, sondern von basischen Producten Chinolin. — Dagegen gelingt die Darstellung des Jodchinoleicht, wenn man reines Chinolin mit etwas weniger als der Bildung des Monoderivates erforderlichen Menge Jod und cksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffre in geschlossenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt. Das product wird mit etwas schwefliger Säure erwärmt, um geringe gen von Jodadditionsproducten zu zerlegen, darauf mit überissiger Natronlauge gelinde erwärmt und entweder das Jodolin mit Wasserdampf übergetrieben oder mit Aether ausgen und später aus Petroleumäther oder Alkohol unter Zusatz

[1]) JB. f. 1882, 1074. — [2]) Dieselben, dieser JB. S. 925 ff. — [3]) JB. f. 914. — [4]) Ber. 1885, 780.

von Thierkohle umkrystallisirt. Wenn das Rohproduct noch gröfsere Mengen Chinolin enthält, so wird dieses abdestillirt und der Rückstand wie angegeben behandelt oder auch das Jodchinolin in das, in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat übergeführt und letzteres von dem leicht löslichen salzsauren Chinolin getrennt. Das Jodchinolin läfst sich auch durch Erhitzen von Chinolin (6 Thln.) mit Jod (3 Thln.) und Jodsäure (2 Thln.) unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 240° leicht in gröfserer Menge und sehr rein erhalten. Diese Reactionen lassen sich anscheinend auch auf die *Homologen* des Chinolins und auf *Pyridin* anwenden. Das *Monojodchinolin*, C_9H_6JN, wird sehr leicht von Aether, etwas schwerer von Alkohol und Petroleumäther aufgenommen und krystallisirt daraus sehr gut. Auch Wasser nimmt in der Siedehitze etwas auf. Der Körper bildet lange, dünne Nadeln oder derbe Prismen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°. — Nach O. Lehmann entsteht bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses (auf Quecksilber) zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen auftretende, *labile Modification*. Neben dieser bilden sich bald da und dort sphärolythische Aggregate der *stabilen Modification*, in welche die labile Modification in der Hitze rasch übergeht. Diese Umwandlung hört in der Kälte auf, tritt aber beim Erwärmen sofort wieder ein. Die Schmelzpunkte der beiden Modificationen differiren sehr erheblich unter einander. Die stabile Modification krystallisirt monosymmetrisch. — Das geschmolzene und wieder erstarrte Jodchinolin zeigt das spec. Gewicht 1,9334. Der Körper läfst sich nur bei vorsichtigem Operiren und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt wenig über 300°. Mit Salz- und Salpetersäure bildet die Base gut krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Salze, welche schon von Wasser zerlegt werden. Die verdünnten beiden Säuren lösen die Salze in der Wärme unverändert auf. Das *Pikrat* ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_6JN.HCl$, krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen, hellgelben, $^1/_2$ Mol. Wasser enthaltenden Nadeln. Es beginnt schon unterhalb 100° zu sublimiren. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, ist ein

gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in ziemlich langen, gelbrothen Nadeln theint. Das *Dichromat (Pyrochromat)*, $(C_9H_6JN)_2 . H_2Cr_2O_7$, in schwer löslicher, gelber Niederschlag. Aus viel siedendem ser erscheint es in gelben, glänzenden Nädelchen oder Blätt- . In der Hitze liefert Jodchinolin mit Jodmethyl leicht das *ojodchinolinmethyljodid*, $C_9H_6JN . CH_3J$, welches aus viel sieden- Wasser in goldgelben, glänzenden Blättchen erscheint, die erfrei sind, sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, ter in heifsem Wasser, nicht in Aether lösen. Das durch ndeln dieses Körpers in heifser wässeriger Lösung mit n gefälltem Chlorsilber leicht zu erhaltende *Jodchinolinmethyl- id*, $C_9H_6JN . CH_3Cl$, ist in Wasser sehr leicht mit gelber e löslich und erscheint daraus in feinen, büschel- oder erförmig vereinigten, gelblichweifsen Nadeln, die unter der sigkeit nach einiger Zeit in kurze, derbe, honiggelbe Prismen 1 Mol. Krystallwasser übergehen. Jene Nadeln sind nach ehmann anscheinend rhombisch (Prisma, ein Pinakoïd und Doma). Diese *labile Form* geht allmählich, namentlich bei erholtem Erwärmen oder Zerreiben der Krystalle, in die *stabile ification* über, welche asymmetrisch krystallisirt (Prisma, Basis, koïd u. s. w.). Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6JN . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, kry- isirt aus heifser wässeriger Flüssigkeit in feinen, rothgelben Kry- en. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich und schmelzen unter Zersetzung. — *o-Methylchinolin (o-Toluchinolin)* läfst in der gleichen Weise wie das Chinolin, in ein *Monojodderivat* andeln, welches im Verhalten sehr dem Jodchinolin ähnelt. Das *-methylchinolin*, $(CH_3)C_9H_5JN$, bildet kleine, gelblichweifse, bei is 74° schmelzende Nädelchen. Sein *Chloroplatinat*, $(CH_3-JN . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein sehr schwer löslicher, gelblichweifser erschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser in dünnen, elben Blättchen erscheint. Das Salz krystallisirt wasserfrei. O. Fischer und C. A. Kohn [1]) beschrieben einige Derivate *B 1-Oxychinolins.* Hauptzweck der Arbeit war es, einen

---

[1]) Ber. 1886, 1040.

Beitrag zu dem eigenthümlichen Verhalten der *Ammoniumbasen der Chinolinreihe* zu liefern. Während die Ammoniumverbindungen des Chinolins sich scharf von den quaternären Basen der fetten und aromatischen Reihe unterscheiden, verhalten sich die Ammoniumverbindungen der reducirten Chinolinderivate im Allgemeinen normal, so z. B. nach Feer und Königs [1]) das Kairolinjodmethylat. Nach Fischer und Kohn gilt das Gleiche auch von den *Jodalkyladditionsproducten* aus B1-Oxychinolin. – Das aus dem Chlorhydrate durch Fällen mit kohlensaurem Natrium gewonnene Oxyhydromethylchinolin wurde durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl auf dem Wasserbade in *Oxyhydromethylchinolinjodmethylat*, $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$, verwandelt. Dieses hinterbleibt beim Eindampfen als krystallinische Masse und erscheint aus Methylalkohol in weifsen, langen, bei 215 bis 216° schmelzenden Prismen. Es löst sich leicht in Wasser, in der Kälte schwer in Holzgeist und Alkohol, leicht dagegen in der Hitze. Aether fällt den Körper aus seinen Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol. Während die Verbindung sich fast unzersetzt für sich destilliren läfst, liefert sie bei der Destillation mit Aetzkali (2 Thln.) das *Methoxyhydromethylchinolin*, $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$, in Folge einer Atomumlagerung. Man extrahirt das Destillat mit Aether, wäscht den Auszug, trocknet ihn mit Aetzkali und verjagt den Aether. Die so gewonnene Base ist ein hellgelbes, bei 256 bis 258° (uncorr.) unzersetzt siedendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, resultirt aus salzsaurer Flüssigkeit in gelben Prismen, die sich leicht in warmem Wasser lösen und bei 199° unter Zersetzung schmelzen. Das *saure Sulfat*, $C_{11}H_{15}NO . H_2SO_4$, bildet weifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Es wird am besten durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in Alkohol dargestellt. Das sehr leicht lösliche *Chlorhydrat* ergiebt sich in kleinen Prismen, wenn man die mit concentrirter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 983 f.

im Exsiccator im Vacuum stehen läfst. Die Base giebt mit umnitrit in schwach salzsaurer Flüssigkeit eine carminrothe ng. Beim Stehen derselben fällt ein gelber *Farbstoff* aus. Methoxyhydromethylchinolin läfst sich aus dem Oxyhydro-ylchinolin in folgender Weise gewinnen. Aus einer Lösung tzteren Verbindung in Natronlauge scheidet sich das Natrium-beim kurzen Stehenlassen krystallinisch ab. Als dasselbe dem Absaugen mit Methylalkohol und Jodmethyl einige len lang auf 130° erhitzt wurde, entstand das Methoxyhydro-lchinolin neben geringen Mengen des Jodmethylats des-. Unter ähnlichen Bedingungen wie das Oxyhydromethyl-in addirt das Methoxyhydromethylchinolin leicht Jodmethyl. dabei entstehende *Methoxyhydromethylchinolinjodmethylat*, ;NO . CH_3J, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methyl-l und Chloroform. Aus Holzgeist erscheint es in langen, n, bei 175° schmelzenden Prismen. Mit Aetzkali läfst es nverändert destilliren. Wird das Jodmethylat mit feuchtem oxyd behandelt, so entsteht *Methoxyhydrodimethylchino-hydroxyd*, $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2(OH)-]$. res hinterbleibt bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung, bei 60 bis 70° und zuletzt im Exsiccator, als eine kry-ische Masse, die auch das kohlensaure Salz dieser Am-nbase enthält. Die freie Base ist sehr hygroskopisch, reagirt alkalisch, vertreibt Ammoniak aus dessen Salzen und ab-sehr begierig Kohlensäure aus der Luft. Beim Umkry-ren des oben erwähnten krystallinischen Rückstandes aus r, unter Eindampfen an der Luft, resultirt das *Carbonat* mmoniumbase in gut ausgebildeten Krystallen. Die Base wird sehr leicht von Alkohol und Holzgeist, nicht von , Chloroform und Benzol aufgenommen. Das *Chloroplatinat*, $_5$NO . $CH_3Cl)_2$. $PtCl_4$, krystallisirt in langen, gelben n, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Eine con-rte, wässerige Lösung der Ammoniumbase liefert bei der ation glatt Methoxyhydromethylchinolin und Methylalkohol. rd Oxyhydroäthylchinolin (Kairin [1]) in alkoholischer Lösung

[1] B. f. 1884, 777.

mit Jodäthyl auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht *Oxyhydroäthylchinolinjodäthylat*, $C_{11}H_{15}NO . C_2H_5J$, welches in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 160° erscheint. Dasselbe löst sich in Alkohol und Methylalkohol etwas leichter als die entsprechende methylirte Verbindung. Mit Aetzkali giebt dieser Körper das *Aethoxyhydroäthylchinolin* (*Aethylkairin*[1]). *Aethoxyhydroäthylchinolinjodäthylat*, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5J$, wird ähnlich den anderen Jodalkylverbindungen dargestellt. Es wird sehr leicht von Wasser, Alkohol und Methylalkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Aetherzusatz in langen, farblosen, bei 136 bis 137° schmelzenden Prismen ab. Feuchtes Silberoxyd führt das Jodäthylat in *Aethoxyhydrodiäthylchinoliniumhydroxyd*, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5OH$, über, welches der entsprechenden Methylverbindung ähnelt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{19}NO . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, bildet kurze, orangegelbe, bei 183° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Beim Erhitzen der Ammoniumbase in wässeriger Lösung entsteht glatt Aethylkairin, anscheinend neben Aethylen und Wasser. Erhitzt man Oxyhydromethylchinolin mit Benzylchlorid in geschlossenem Rohre auf 170 bis 180°, so entsteht eine rothe Masse, aus welcher sich sehr geringe Mengen *Oxyhydromethylchinolinbenzylchlorid*, $C_{10}H_{13}NO . C_7H_7Cl$, in kleinen, farblosen Prismen gewinnen lassen. Dagegen liefert das Reactionsproduct beim Erhitzen mit Alkali ein bei etwa 300° siedendes, öliges Destillat von stark basischem Charakter. Das *Chloroplatinat* dieser Base ist schwer löslich, amorph. Wahrscheinlich war die Base *Benzyloxyhydromethylchinolin*. Aufserdem gab auch das Natriumsalz des Oxyhydromethylchinolins mit Benzylchlorid in der Hitze ein bei 300 bis 325° übergehendes Oel, welches mit vorstehend besprochener Base anscheinend identisch war. — Wird Oxyhydroäthylchinolin mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid drei Stunden erhitzt, das Product unter Kühlen langsam in Wasser gegossen und entweder Natronlauge zugesetzt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich *Acetoxyhydroäthylchinolin* (*Acetylkairin*), $C_{11}H_{14}N(OC_2H_3O)$, krystallinisch aus. Dasselbe

---

[1]) JB. f. 1884, 778.

öst sich nicht in Wasser und kann durch Zusatz des letzteren zu der kalten, alkoholischen Lösung leicht rein erhalten werden. Aus Aether, worin es sehr leicht löslich ist, erscheint es in dicken, bei 63 bis 64° schmelzenden Prismen. Säuren oder Alkalien spalten den Körper leicht in seine Componenten. Schon an der Luft zersetzt sich die Base in alkoholischer Lösung. Mit Benzoylchlorid liefert *Kairin* sehr leicht *Benzoylkairin*, welches von Aether und Alkohol leicht aufgenommen wird, nicht mehr basisch ist und sehr leicht in seine Bestandtheile zerfällt. — Als *Oxyhydrochinolin* (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) sechs Stunden auf 150° in geschlossenem Rohre erhitzt wurde, schied sich das *Bromhydrat* des *Oxyhydroäthylenchinolins* als krystallinische Masse ab, welche aus warmem Methylalkohol in kleinen Körnern krystallisirte. Das mit Alkohol gewaschene Salz ergab in methylalkoholischer Lösung mit kohlensaurem Natrium einen weifsen Niederschlag des freien *Oxyhydroäthylenchinolins*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, welches aus kochendem Alkohol in kleinen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233° krystallisirt. Die Base löst sich in Alkohol, Holzgeist und Ligroïn nur in der Siedehitze, in Chloroform und Benzol schon in der Kälte, in Wasser und wässerigen Alkalilaugen überhaupt nicht. Das aus der alkoholischen Lösung der Base durch Natronlauge krystallinisch abgeschiedene *Natriumsalz* löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung zersetzt sich aber sofort unter Abscheidung der unveränderten Base. Auch die basischen Eigenschaften der letzteren sind nur sehr schwach. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base erst in der Wärme. Mit Essigsäure, Wein- und Citronensäure giebt sie keine Salze. Um das *Chlorhydrat* darzustellen, versetzt man die Auflösung der Base in Chloroform mit 1 Vol. Alkohol und dann mit concentrirter Salzsäure. Es scheidet sich alsdann das Salz nach kurzem Stehen in kleinen, farblosen, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen, in Holzgeist leicht löslichen Prismen ab. Platinchlorid fällt aus jener Lösung des Chlorhydrates das *Platindoppelsalz* als schwach rothes, schwer in Wasser und Alkohol lösliches Salz aus. Analog dem salzsauren läfst sich ein *saures schwefelsaures Salz* erhalten. Dasselbe löst sich leicht und ist fein

krystallinisch. In wässeriger Lösung zersetzt es sich allmählich bei längerem Stehen unter Abscheidung der Base, viel schneller beim Erwärmen. Verdünnte Säuren verhindern diese Zersetzung. Die Base giebt viele charakteristische Reactionen. Nach Filehne besitzt sie eine, derjenigen des Kairins ähnliche, antipyretische Wirkung, aber in viel schwächerem Grade. Löst man *Aethylkairin* in concentrirter Schwefelsäure, gieſst diese Lösung tropfenweise zu einer Auflösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure und darauf das Ganze in Wasser, so fällt auf Zusatz von Natronlauge *Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin*, $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$, aus. Dasselbe erscheint aus Alkohol in schönen, gelben, bei 76 bis 77° schmelzenden Prismen. Es besitzt noch basische Eigenschaften und ist in concentrirten Säuren leicht löslich. — C. A. Kohn[1]) theilte die vorstehenden Untersuchungen unter dem Titel „Einige *Ammoniumverbindungen* und andere *Derivate* des *α-1'-Hydroxychinolins*" in einem anderen Journale mit.

S. Gabriel[2]) hat das *Isochinolin*[3]) synthetisch dargestellt[4]). Die Lösung der *Isuvitinsäure* von Hlasiwetz und Barth[5]) — *Homo-o-phtalsäure* oder *Phenylessig-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}$, von Schreder[6]) — in Ammoniak wurde auf dem Wasserbade eingedampft, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet und der Rückstand über freiem Feuer erhitzt. Dabei entwichen Wasser und Ammoniak und es ergab sich eine hellgelbe Schmelze, die in stärkerer Hitze gröſstentheils überdestillirte. Das krystallinisch erstarrende Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin es sich schwer löste, oder aus Eisessig kurze, farblose, bei 220° sinternde und bei 233° schmelzende Nadeln von *Homo-o-phtalimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NH-CO-]$. Letzteres gab bei zweistündigem Erhitzen mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° eine dunkle Flüssigkeit und diese nach Zusatz von Alkohol einen Krystall-

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 500. — [2]) Ber. 1886, 1653. — [3]) JB. f. 1885, 970; Hoogewerff u. van Dorp, dieser JB. S. 923. — [4]) Siehe auch Rügheimer, diesen JB.: aromatische Säuren (Hippursäure gegen PCl_5). — [5]) JB. f. 1866, 629. — [6]) JB. f. 1885, 1522; siehe auch daselbst Seite 1646.

bei von *Dichlorisochinolin*, C_6H_4=[–CH=CCl–N=CCl–], welches durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, in sehr langen, flachen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln resultirte. Die Verbindung sublimirte schon auf dem Wasserbade langsam und ergab beim Erwärmen einen eigenthümlichen, süfslichen Geruch. Sie besitzt keinen basischen Charakter. Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° geht sie in *Monochlorisochinolin*, C_9H_6ClN, über. Dieses läfst sich durch Uebersättigen mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf isoliren. Es scheidet sich aus dem stark chinolinartig riechenden Destillate beim Stehen in langen, farblosen, bei etwa 45° schmelzenden Nadeln aus. Säuren nehmen es leicht auf; viel Wasser scheidet es wieder ab. Wird das Dichlorisochinolin längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf etwa 200° erhitzt und in der vorstehend beschriebenen Weise weiter operirt, so enthält das trübe, nach Chinolin riechende Destillat jetzt das *Isochinolin*, C_9H_7N, dessen *Chlorhydrat* durch Zusatz von Salzsäure und Verdampfen zur Trockne gewonnen wird. Die Lösung dieses Salzes gab mit Pikrinsäure ein in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 219 bis 220° krystallisirendes, sehr schwer lösliches, gelbes *Pikrat*. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, bildete röthlichgelbe Nadeln oder Blättchen, die nach dem Trocknen bei 260 bis 264° schmolzen. Hoogewerff und van Dorp[1]) hatten für diese beiden Salze aus dem Steinkohlentheerisochinolin die respectiven Schmelzpunkte 222 bis 223,5° und 246 bis 248° angegeben.

Derselbe[2]) hat ausführlicher[3]) über die Synthese des *Isochinolins* und über Derivate des letzteren berichtet. — Das *Homo-o-phtalimid*[3]) löst sich leicht und mit grünlicher Fluorescenz in Alkalilaugen. Die dabei entstehenden *Alkaliverbindungen* ergeben mit Jodäthyl *Alkylderivate*, welche Derselbe[4])

JB. f. 1885, 971; siehe auch diesen JB. Seite 924. — [2]) Ber. 1886, — [3]) Siehe die vorige Abhandlung. — [4]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Homo-o-phtalimid).

in einer anderen Abhandlung beschrieben hat. Das flüssige
duct der dreistündigen Reaction jenes Imides mit 3 Thln. P
phoroxychlorid bei 150 bis 170° lieferte durch Eingießen
5 Vol. Alkohol einen Krystallbrei, welcher nach Zusatz
Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction abfi
wurde. Der so erhaltene Körper stellte das (1,3)-*Dichl*
chinolin [1]) vor, welches in reinem Zustande bei 305 bis
siedete, sich in Eisessig, leicht in heißsem Alkohol, kaltem Ch
form, Aether und Benzol löste. Die alkalische, dunkel gef
Mutterlauge von demselben gab beim Ansäuern mit Salz
eine dunkle Krystallmasse, welche nach 24 Stunden abfi
mit Alkohol abgewaschen und aus kochendem Alkohol u
stallisirt wurde. Die dadurch sich ergebenden, langen, d
Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 197° (unter Zersetzung) l
sich mäßsig leicht in heißsem Alkohol, schwer in Aether, k
Eisessig, heißsem Benzol und Chloroform. Die Verbindu
(1,3)-*Monochloroxyisochinolin*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-N=CCl-$
$C_6H_4=[-CH=C(OH)-N=CCl-]$. Ammoniak löst sie nich
Wird dieselbe (0,5 g) mit Aetzkali (0,5 g), Methylalkohol (1
und Jodmethyl (2 g) eine Stunde auf 100° erhitzt, sodan
Masse auf dem Wasserbade verdunstet, schwach alkalisc
macht und mit Wasserdampf behandelt, so geht (1,3)-*Mono*
methoxyisochinolin, $C_6H_4=[-CH=C(OCH_3)-N=CCl-]$, in
tröpfchen über, die zu feinen, weißsen, fruchtartig riech
Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67° erstarren. Diese w
leicht von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ei
nicht von Alkalien aufgenommen. Um das aus Dichlorisoch
durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom
punkt 127° und rothem Phosphor entstehende (3)-*Monochl*
chinolin, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=CH-]$ [1]), zu isoliren, wir
Reactionsproduct alkalisch gemacht, mit Dampf destillirt
aus dem Destillat sich abscheidende Krystallisation in Sal
gelöst, mit Alkali ausgefällt und nochmals mit Dampf des
Die Base beginnt bei etwa 45° zu sintern und schmilzt b

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

bis 48°. Sie siedet bei 280 bis 281° unter 753 mm Druck und wird leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen. Dieselbe Base entsteht durch Erwärmen des Dichlorisochinolins in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade. — Wird (3)-*Phenyl*-(1,4)-*dichlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=CCl-]$ [1]), (1 g) mit Natriummethylat (aus 0,3 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol) drei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (1, 3, 4)-*Methoxyphenylchlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=C(OCH_3)-]$, welches aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe schmilzt bei 76°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Es ist eine sehr schwache Base und wird aus seiner Auflösung in concentrirter Salzsäure schon durch Wasser gefällt. Auch das krystallinische *Chloroplatinat* wird durch Wasser zersetzt. Bei einstündigem Erhitzen einer Lösung der Methoxyverbindung (1 g) in rauchender Salzsäure (10 ccm) auf 100° entstehen Chlormethyl und *Monochlorisobenzalphtalimidin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-NH-CO-]$. Der einen Krystallbrei bildende Rohrinhalt wurde abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet feine, seideglänzende, bei 211 bis 212° schmelzende Nadeln. Er löst sich mäfsig leicht in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform, nicht in Alkalilaugen. (3,1)-*Phenäthoxyisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$ [2]), wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und *Isobenzalphtalimidin* [3]) übergeführt. — Auch im (1,3)-Dichlorisochinolin läfst sich mit Leichtigkeit ein Chloratom gegen Oxyalkyl vertauschen. Wird dasselbe (0,3 g) mit Natriumäthylat (5 ccm? *B.*) zwei Stunden auf 100° erhitzt und Wasser zugesetzt, so fällt (1,3)-*Aethoxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=C(OC_2H_5)-]$, aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol breite, lange, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 37,5° bildet. Die alkalische Mutterlauge giebt mit Säuren geringe Niederschläge einer pulverigen, bei 217 bis 218° schmelzenden Substanz: (3)-*Oxychlorisochinolin* (siehe weiter unten). Die beiden Pro-

[1]) JB. f. 1885, 974. — [2]) Dieser JB., S. 953 (Phenyloxyäthylisochinolin). [3]) JB. f. 1885, 972.

ducte ergeben sich auch durch Digestion des Dichlorisochinolins mit verdünnt-alkoholischer Kalilauge bei 100°. Wenn man Dichlorisochinolin (2 g) mit Natriummethylat (15 ccm Methylalkohol und 0,4 g Natrium) eine Stunde lang auf 100° erhitzt, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Dieser wurde nach Wasserzusatz abfiltrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart (1,3)-*Methoxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=C(OCH_3)-]$, in derben, bei 73 bis 74° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform lösten. Beim zweistündigen Erhitzen des Körpers mit etwa 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Chlormethyl und *Homo-o-phtalimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NH-CO-]$. Das oben beschriebene (1,3)-Aethoxychlorisochinolin ergiebt bei gleicher Behandlung ein analoges Resultat. Dagegen liefert das *(1,3)-Methoxychlorisochinolin* durch $1^1/_2$ stündiges Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas bei 150° das (1,3)-*Oxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-NH-CO-]$. Zur Isolirung dieses Körpers digerirt man die gepulverte Krystallmasse mit verdünnter Natronlauge und versetzt das Filtrat in der Hitze mit Salzsäure. Der pulverige Niederschlag liefert beim Krystallisiren aus siedendem, verdünntem Alkohol feine, bei 218 bis 220° schmelzende Nadeln. Diese werden leicht von Alkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht von Aether, schwerer von Benzol aufgenommen. Bei einstündigem Erhitzen der Verbindung (0,5 g) mit Aetzkali (0,2 g), Methylalkohol (5 ccm) und Jodmethyl (1 g) auf 100° entsteht ein *methylirtes Oxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N(CH_3)-CO-]$. Dieses wird durch Verdunsten der Lösung, Waschen der hinterbleibenden Krystallmasse mit Wasser und etwas Natronlauge, sowie Krystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol rein gewonnen. Es bildet lange, breite, bei 111 bis 112° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol lösen. — Bei der Reduction des (1,3)-Dichlorisochinolins zu *Isochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CH-N=CH-]$[1],

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure läfst sich die Anwendung von rothem Phosphor auch umgehen. Man erhitzt alsdann 3 g Dichlorisochinolin mit 27 ccm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 oder besser mit 18 ccm einer solchen vom specifischen Gewicht 1,96 während fünf Stunden auf etwa 230°. Zur Reingewinnung des Isochinolins wird das Reactionsproduct mit überschüssiger Alkalilauge und Dampf destillirt, so lange als Pikrinsäure im Destillate noch eine gelbe Fällung erzeugt, das Uebergegangene mit Salzsäure deutlich angesäuert und nochmals mit Wasserdampf behandelt, die rückständige Lösung zur Trockne verdampft und das Isochinolin durch Alkalilauge in Freiheit gesetzt. Nach der Reinigung durch Destillation siedet die Base bei 236 bis 236,5° und erstarrt bei Abkühlung durch Eiswasser zu einer strahlig-krystallinischen, bei 20 bis 22° schmelzenden Masse. Das sehr schwer lösliche *Pikrat* [1]), $C_9H_7N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, schmolz jetzt bei 220 bis 221°. Das *Chloroplatinat* [1]), $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, ist röthlichgelb, wird nach vorhergehendem Trocknen bei 100° bei weiterem Erhitzen dunkler roth, dann hellgelb und schmilzt bei etwa 260°. Beim Stehenlassen einer Mischung von Isochinolin und Jodäthyl scheidet sich ein gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab. Der Körper ist *Isochinolinjodäthylat*, $C_9H_7N . C_2H_5J$. Er löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol. Aus letzterer Lösung scheidet ihn Aether in goldgelben, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen ab. Aus der wässerigen Lösung wird der gesammte Jodgehalt durch salpetersaures Silber ausgefällt. Das Filtrat giebt nach Abscheiden des Silberüberschusses durch Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, des *Chloräthylats* in orangerothen, flachen Krystallen.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [2]) beschrieben Derivate des *Isochinolins*, C_9H_7N [3]). Der Gehalt des *Steinkohlentheerchinolins* an Isochinolin ist beträchtlich. Bei der Oxydation des ersteren mit

[1]) S. 919. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 305. — [3]) JB. f. 1885,
'0; Gabriel, siehe die beiden vorigen Abhandlungen.

Kaliumpermanganat ergiebt sich aufser Phtalsäure in geri
Menge noch ein anderer in Aether löslicher *Körper*, der
schwer von Wasser aufgenommen wird, Stickstoff enthält, u
setzt destillirbar ist und aus Alkohol in Nadeln vom Sch
punkt 200 bis 206° krystallisirt. — Das ganz reine, saure *S*
des Isochinolins schmilzt bei 205 bis 206,5°, die daraus
geschiedene Base bei 22 bis 23°. Letztere siedet unter 763
Druck bei 240,5° (Thermometer ganz in Dampf). Das Isochin
verbindet sich mit mehreren Salzen (*Quecksilberchlorid*
Silbernitrat) zu krystallisirenden *Doppelsalzen*. Es zieht aus
Luft Wasser und wahrscheinlich auch Kohlensäure an.
Bromderivat war seither in keiner Weise zu erhalten. Sow
beim Aufbewahren der Base (1 Thl.) und von Brom (2 Th
neben einander unter einer Glasglocke in getrennten Gefäß
als auch beim Vermischen der Base (1 Thl.) mit Brom ($1^1/_2$ Th
in Schwefelkohlenstofflösung entstanden unbeständige, f
Bromadditionsproducte, aus welchen sich keine Substituti
derivate gewinnen liefsen. Der Schmelzpunkt des *Isochin*
chloroplatinats liegt bei 260° [nach Gabriel[1]) bei 260 bis 26
und nicht bei 246 bis 248°, wie Dieselben früher[2]) angegeb
hatten. — *Methylisochinolylammoniumjodid* oder *Isochinolinj*
methylat, $C_9H_7N . CH_3J$, entsteht bei gewöhnlicher Temperat
aus der Base und überschüssigem Jodmethyl. Es erscheint a
absolutem Alkohol in platten, gelben, bei 158 bis 161° sch
zenden Nadeln. Das *Aethylisochinolylammoniumjodid* oder *J*
äthylat, $C_9H_7N . C_2H_5J$, des *Isochinolins* wurde bereits v
Gabriel[3]) dargestellt. Dasselbe erscheint aus absolutem Alkoh
in kleinen, gelben, bei 148 bis 151° schmelzenden Täfelch
Beim Umkrystallisiren aus Eisessig scheint es sich zu zerset
Es liefert mit *Amyllepidyl-* oder *Aethylchinaldylammoniumjod*
und Aetzkali kein *Cyanin*[4]). — Erhitzt man Isochinolin in g
schlossenen Röhren 30 Stunden auf dem Wasserbade mit 2 Th
rauchender Schwefelsäure, so entstehen zwei *Sulfosäuren*

---

[1]) Dieser JB. Seite 919, 923. — [2]) JB. f. 1885, 971. — [3]) Dieser
Seite 923. — [4]) JB. f. 1883, 1312.

Base. Nach Zusatz von Wasser wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und das durch Abdampfen gewonnene Gemisch der beiden *Baryumsalze* mit lauwarmem Wasser behandelt. Die Sulfosäure aus dem schwerer löslichen Salze wurde seither nicht rein gewonnen. Das leichter lösliche Salz erscheint in Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_6NSO_3)_2Ba \cdot 9H_2O$. — Bei der Reduction nimmt das Isochinolin 4 Atome Wasserstoff auf. Man löst 1 Thl. der Base in 12 Thln. concentrirter Salzsäure, versetzt mit 3½ Thln. Zinn und erwärmt gelinde, bis letzteres ganz verschwunden ist. Sodann wird mit Kalilauge und Dampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr deutlich Silbernitrat reducirt. Es gehen Isochinolin und *Tetrahydroïsochinolin* über, während geringe Mengen einer amorphen *Substanz* (*Dihydroïsochinolin*?) im Rückstande verbleiben. Zur Isolirung der Tetrahydrobase wird das Destillat mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des *Chlorhydrats*, $C_9H_{11}N \cdot HCl$, bei 195 bis 197° liegt. Das Salz bildet kleine, nicht hygroskopische Täfelchen. Das freie Tetrahydroïsochinolin, $C_9H_{11}N$, ist eine farblose, bei — 15° nicht erstarrende, ähnlich dem Isochinolin riechende und bei 232 bis 233° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an und liefert dabei ein krystallisirtes *Carbonat*. Sie löst sich etwas in Wasser und diese Lösung reducirt Silbernitrat. Salpetrige Säure erzeugt ein öliges *Nitrosoamin*. Hiernach ist im Tetrahydroïsochinolin wahrscheinlich ein Wasserstoffatom mit dem Stickstoff verbunden. Die Salze der Tetrahydrobase krystallisiren gut. Das *Sulfat* ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet gelblichrothe, bei 231 bis 232° schmelzende Täfelchen. Es scheint sich beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser theilweise zu zersetzen. — Das aus *Cinchonin* gewonnene Chinolin ist frei von *Isochinolin*.

Ad. Claus und F. Collischonn[1]) lieferten Beiträge zur Kenntnifs des *Chinolins*, namentlich über die *Additionsproducte*

---

1) Ber. 1886, 2502.

Kaliumpermanganat ergiebt sich aufser Phtalsäure in geringer Menge noch ein anderer in Aether löslicher *Körper*, der sehr schwer von Wasser aufgenommen wird, Stickstoff enthält, unzersetzt destillirbar ist und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200 bis 206° krystallisirt. — Das ganz reine, saure *Sulfat* des Isochinolins schmilzt bei 205 bis 206,5°, die daraus abgeschiedene Base bei 22 bis 23°. Letztere siedet unter 763 mm Druck bei 240,5° (Thermometer ganz in Dampf). Das Isochinolin verbindet sich mit mehreren Salzen (*Quecksilberchlorid* und *Silbernitrat*) zu krystallisirenden *Doppelsalzen*. Es zieht aus der Luft Wasser und wahrscheinlich auch Kohlensäure an. Ein *Bromderivat* war seither in keiner Weise zu erhalten. Sowohl beim Aufbewahren der Base (1 Thl.) und von Brom (2 Thln.) neben einander unter einer Glasglocke in getrennten Gefäfsen, als auch beim Vermischen der Base (1 Thl.) mit Brom ($1^1/_2$ Thln.) in Schwefelkohlenstofflösung entstanden unbeständige, feste *Bromadditionsproducte*, aus welchen sich keine Substitutionsderivate gewinnen liefsen. Der Schmelzpunkt des *Isochinolinchloroplatinats* liegt bei 260° [nach Gabriel[1]) bei 260 bis 264°] und nicht bei 246 bis 248°, wie Dieselben früher[2]) angegeben hatten. — *Methylisochinolylammoniumjodid* oder *Isochinolinjodmethylat*, $C_9H_7N . CH_3J$, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Base und überschüssigem Jodmethyl. Es erscheint aus absolutem Alkohol in platten, gelben, bei 158 bis 161° schmelzenden Nadeln. Das *Aethylisochinolylammoniumjodid* oder *Jodäthylat*, $C_9H_7N . C_2H_5J$, des *Isochinolins* wurde bereits von Gabriel[3]) dargestellt. Dasselbe erscheint aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben, bei 148 bis 151° schmelzenden Täfelchen. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig scheint es sich zu zersetzen. Es liefert mit *Amyllepidyl-* oder *Aethylchinaldylammoniumjodid* und Aetzkali kein *Cyanin*[4]). — Erhitzt man Isochinolin in geschlossenen Röhren 30 Stunden auf dem Wasserbade mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, so entstehen zwei *Sulfosäuren* des

---

[1]) Dieser JB. Seite 919, 923. — [2]) JB. f. 1885, 971. — [3]) Dieser JB. Seite 923. — [4]) JB. f. 1883, 1312.

Base. Nach Zusatz von Wasser wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und das durch Abdampfen gewonnene Gemisch der beiden *Baryumsalze* mit lauwarmem Wasser behandelt. Die Sulfosäure aus dem schwerer löslichen Salze wurde seither nicht rein gewonnen. Das leichter lösliche Salz erscheint in Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_6NSO_3)_2Ba . 9H_2O$. — Bei der Reduction nimmt das Isochinolin 4 Atome Wasserstoff auf. Man löst 1 Thl. der Base in 12 Thln. concentrirter Salzsäure, versetzt mit $3\frac{1}{2}$ Thln. Zinn und erwärmt gelinde, bis letzteres ganz verschwunden ist. Sodann wird mit Kalilauge und Dampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr deutlich Silbernitrat reducirt. Es gehen Isochinolin und *Tetrahydroïsochinolin* über, während geringe Mengen einer amorphen *Substanz* (*Dihydroïsochinolin*?) im Rückstande verbleiben. Zur Isolirung der Tetrahydrobase wird das Destillat mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des *Chlorhydrats*, $C_9H_{11}N . HCl$, bei 195 bis 197° liegt. Das Salz bildet kleine, nicht hygroskopische Täfelchen. Das freie Tetrahydroïsochinolin, $C_9H_{11}N$, ist eine farblose, bei — 15° nicht erstarrende, ähnlich dem Isochinolin riechende und bei 232 bis 233° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an und liefert dabei ein krystallisirtes *Carbonat*. Sie löst sich etwas in Wasser und diese Lösung reducirt Silbernitrat. Salpetrige Säure erzeugt ein öliges *Nitrosoamin*. Hiernach ist im Tetrahydroïsochinolin wahrscheinlich ein Wasserstoffatom mit dem Stickstoff verbunden. Die Salze der Tetrahydrobase krystallisiren gut. Das *Sulfat* ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet gelblichrothe, bei 231 bis 232° schmelzende Täfelchen. Es scheint sich beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser theilweise zu zersetzen. — Das aus *Cinchonin* gewonnene *Chinolin* ist frei von *Isochinolin*.

Ad. Claus und F. Collischonn[1]) lieferten Beiträge zur Kenntniſs des *Chinolins*, namentlich über die *Additionsproducte*

[1]) Ber. 1886, 2502.

der Halogenverbindungen des Chinolins mit Halogenen[1]). — *Propylbromidchinolin* (*Chinolinbrompropylat*, *Chinolinpropylbromid*), $C_9H_7N.C_3H_7Br$, entsteht leicht, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10procentigem Alkohol, in geschlossenem Gefäfse fünf bis sechs Stunden lang auf 90 bis 100° erhitzt. Selbst völlig farbloses *Theerchinolin* ist für diesen Zweck nicht anwendbar, da sich sonst stets sehr erhebliche Mengen violettrother *Farbstoffe* bilden, von denen das alsdann nur in geringer Ausbeute entstehende Additionsproduct sehr schwer zu trennen ist. Synthetisch bereitetes Chinolin giebt, namentlich in Gegenwart von Alkohol, nur sehr kleine Mengen rother *Farbstoffe* und leicht 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct. Letzteres ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und erscheint aus den sehr gesättigten Lösungen in grofsen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser kann nicht ohne theilweise Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen vollständig entfernt werden. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 66° (uncorrigirt). Bei Anwendung von absolutem Alkohol zur Darstellung des Additionsproductes resultirt das letztere in wasserfreien, bei 148° (uncorrigirt) schmelzenden, äufserst hygroskopischen Krystallen. Der Körper löst sich nicht in Aether, leicht in Chloroform. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich eine *Verbindung des Additionsproductes mit Chloroform* (Krystallchloroform), $C_9H_7N.C_3H_7Br.CHCl_3$, in prachtvollen, grofsen, vierseitigen Prismen aus. Die Krystalle geben an der Luft Chloroform ab und verwittern. Sie beginnen bei 65° zu erweichen und schmelzen, unter stetem Chloroformverlust, erst bei 128 bis 129° vollständig. Bei 100° entweicht alles Chloroform. — *Propyljodidchinolin* (*Chinolinjodpropylat*, *Chinolinpropyljodid*), $C_9H_7N.C_3H_7J$, entsteht gleichfalls leicht durch directe Vereinigung der beiden Componenten. Es erscheint aus absolutem Alkohol in wasserfreien, gelben, bei 145° (uncorrigirt) schmelzenden Kryställchen. Die Verbindung kry-

[1]) JB. f. 1885, 962.

tallisirt auch aus Wasser ohne Wassergehalt. Es ergaben sich da-
ei schöne, grofse, bernsteingelbe, rautenförmige Tafeln, die regel-
näfsig schon bei 137 bis 138° schmolzen. Der Körper ist nicht
ygroskopisch. Am Lichte und an der Luft wird derselbe rasch
röthlich, indem Jod austritt. Auch dieses Additionsproduct löst
sich in Chloroform und scheidet sich daraus in grofsen, gelben,
vierseitigen Prismen mit 1 Mol. Krystallchloroform aus, die sehr
leicht verwittern, bei langsamem Erhitzen unter Abgabe von
Chloroform partiell bei 92° und vollständig erst bei 142° schmel-
zen. Bei 100° entweicht jedoch das Chloroform vollständig. Der
Gewichtsverlust des *Chloroformadditionsproductes* entspricht dabei
der Formel $C_9H_7N . C_3H_7J . CHCl_3$. — *Propylchloridchinolin*
(*Chinolinchlorpropylat*, *Chinolinpropylchlorid*), $C_9H_7N . C_3H_7Cl$,
läfst sich nicht wohl durch directe Vereinigung der beiden Com-
ponenten bereiten, sondern besser durch Zersetzung der corre-
spondirenden Bromverbindung durch Chlorsilber. Die Verbin-
dung löst sich sehr leicht in Wasser und erscheint aus der
syrupdicken Lösung in grofsen, farblosen, aus flachen Säulen
oder Tafeln zusammengesetzten Krystallaggregaten. Diese schmel-
zen bei etwa 95° im Krystallwasser (1 Mol.), welches sie erst bei
130 bis 135° unter schwacher Bräunung völlig abgeben. Der
wasserfreie Körper schmilzt bei 135° (uncorrigirt), ist äufserst
ygroskopisch und erscheint bei völliger Abwesenheit von Wasser
us Chloroform in grofsen, farblosen, vierseitigen Prismen des
Additionsproductes mit 1 Mol. Chloroform. Die Krystalle schmel-
en bei 79° und verlieren das Chloroform erst bei 110 bis 115°
ollständig. — Um an die vorstehend beschriebenen *Halogenpro-
ylderivate* des Chinolins *Halogene* zu addiren, operirt man am
esten in Chloroformlösung. Gewöhnlich trennt sich dabei die
lüssigkeit, sobald die erforderliche Menge Halogen eingetragen
orden ist, in zwei Schichten. Die obere Schicht ist wesentlich
hloroform, die untere, fast syrupdicke, vorwiegend das *Halogen-
dditionsproduct.* Beim Verdunsten des Chloroforms resultiren
e Producte meistens in schönen Krystallen. Dieselben lösen
ch nicht in Wasser, schwer in Aether, Alkohol (ausgenommen
e jodirten), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit

den drei letzteren zerfließen sie indessen zu einem Syrup. Einige der Körper sind in heißer Salzsäure löslich. — *Propylbromidchinolindibromid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . Br_2$, stellt sehr schöne, glänzende, granatrothe Krystalle des triklinen Systemes vor. Es schmilzt bei 93° (uncorrigirt) und läßt sich auch in wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeit darstellen. Bei Anwendung des zuletzt erwähnten Lösungsmittels ergiebt sich der Körper sofort in orangerothen Blättchen. Derselbe liefert mit Platinchlorid nicht das entsprechende *Chloroplatinat*, sondern unter Abspaltung des addirten Broms [1]) das einfache Platindoppelsalz. — *Propylbromidchinolindijodid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_2$, läßt sich am besten erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Brompropylates mit einer ätherischen Auflösung von 1 Mol. Jod von solcher Verdünnung, daß nicht sofort eine Fällung erfolgt. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Dijodid in braunen, metallglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 60° (uncorrigirt) ab. — *Propylbromidchinolindichlorid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . Cl_2$, bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung des Brompropylates. Es hinterbleibt beim Verdunsten der syrupösen Fällung in kleinen, schwefelgelben, bei etwa 60° schmelzenden Blättchen. Der Körper ist weniger beständig als die entsprechenden Dibrom- und Dijodadditionsproducte, indem er sehr leicht Halogen verliert. Vielleicht hat der beschriebene Körper, statt der obigen, die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Cl . BrCl$. Dafür spricht der Umstand, daß die Verbindung unter Umständen, so beim Erwärmen mit Alkohol, neben Propylbromidchinolindibromid auch Propylchloridchinolin liefert. — *Propylbromidchinolintetrajodid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_4$, wird bei der directen Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol. Jod auf 1 Mol. des Brompropylates gebildet. Es hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms als Krystallmasse. Diese wird mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen, bis alles freie Jod entfernt ist, wodurch sich feine, fast schwarze, grün reflectirende Nadeln vom Schmelzpunkt

[1]) Vgl. Ostermayer, JB. f. 1885, 956 über das Verhalten von Chlorjodchlormethylaten von Chinolinderivaten gegen Platinchlorid.

4⁰ (uncorrigirt) ergeben. — *Propyljodidchinolindibromid*, C_9H_7N $.C_3H_7J.Br_2$, bildet orangerothe, trikline, bei 77⁰ (uncorrigirt) schmelzende Tafeln. — *Propyljodidchinolindijodid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_2$, stellt glänzende, sehr dünne Prismen und Flitter von dunkelbraunbrauner Farbe vor, welche relativ sehr beständig sind und bei 62⁰ (uncorrigirt) schmelzen. — *Propyljodidchinolindichlorid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_2$, entsteht, wenn in die Chloroformlösung des Jodpropylates nur so lange Chlor eingeleitet wird, bis eben ein bleibender Niederschlag auftritt. Das Filtrat giebt durch Verdunsten glänzende, schwefelgelbe, ziemlich beständige und bei 47⁰ (uncorrigirt) schmelzende Nadeln. — Das Propyljodidchinolin addirt viel leichter als das entsprechende Bromid und Chlorid 4 Atome Halogen. Eine der unbeständigsten unter den so resultirenden Verbindungen ist das *Propyljodidchinolintetrabromid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_4$, welches nur derart erhalten werden kann, dafs man eine Lösung von 1 Mol. des Jodpropylats und 2 Mol. Brom in wenig Chloroform mit Aether fällt. Es resultirte der Körper dann als orangerothes, an der Luft dauernd Brom abgebendes Pulver vom Schmelzpunkt 48 bis 58⁰. — *Propyljodidchinolintetrajodid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_4$, ist ziemlich beständig. Es krystallisirt in schönen Täfelchen vom Schmelzpunkt 50⁰ (uncorrigirt), die in Farbe und Glanz dem Jod sehr ähneln. — *Propyljodidchinolintetrachlorid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_4$, fällt beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Jodpropylats in schwefelgelben, verfilzten, feinen, bei 144 bis 145⁰ schmelzenden Nädelchen aus. Derselbe Körper entsteht auch beim Behandeln des Propylchloridchinolins mit einer salzsauren Lösung von Jodtrichlorid. Hiernach käme dem Additionsproducte wahrscheinlich nicht die obige, sondern die Formel $C_9H_7N.C_3H_7Cl.JCl_3$ eines *Propylchloridchinolinjodtrichlorides* zu. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht die Substanz in *Propylchloridchinolin* über. — Im Allgemeinen scheinen in den Additionsverbindungen der Alkylhalogenchinoline mit anderen Halogenen die Halogenatome leicht gegen einander austauschbar zu sein. So ergiebt beispielsweise *Propylbromidchinolin* mit salzsaurer Jodtrichloridlösung leicht obiges Propyljodidchinolintetrachlorid. Letzteres verliert an der Luft

leicht Halogen. — *Propylchloridchinolindibromid*, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.Br_2$, stellt eine orangerothe, strahlig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 84 bis 85° (uncorrigirt) vor. — *Propylchloridchinolindijodid*, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.J_2$, erscheint beim Verdunsten des Chloroforms als eine strahlig-krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Alkohol glänzende, braune Krystallfragmente vom Schmelzpunkt 61 bis 62° darbietet. — *Propylchloridchinolindichlorid* ist eine sehr unbeständige, gelbe Verbindung, deren Isolirung fehlschlug. Beim Verdunsten der Chloroformlösung entweicht der gröfste Theil des addirten Chlors. — *Propylchloridchinolintetrajodid*, welches bei Einwirkung von überschüssigem Jod auf Propylchloridchinolin leicht zu entstehen scheint, liefs sich ebenfalls nicht in reinem Zustande gewinnen, sondern sowohl aus einer Lösung in Chloroform als auch aus einer solchen in Aether und Alkohol nur als dicke ölige Schmiere. Beim Waschen der letzteren mit Schwefelkohlenstoff findet anscheinend bereits Jodverlust statt. — In höherer Temperatur (150 bis 200°) zersetzen sich die hier beschriebenen Verbindungen in der Weise, dafs das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates austritt, während unter partieller Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches, halogenwasserstoffsaures Salz, ein anderer als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. — Bei der eingehend studirten Zersetzung des *Propylbromidchinolindibromids* trat ein neues *Monobromchinolin*, C_9H_6BrN, auf, welches das Brom im Pyridinkerne enthält. Dasselbe ähnelt in seinen meisten Charakteren sehr dem p-Bromchinolin [1]) aus p-Bromanilin.

Die krystallographische Untersuchung des *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïns*, $C_9H_6N(SO_3)C_7H_7.2H_2O$, durch J. Beckenkamp [2]) ist auch an anderer Stelle [3]) mitgetheilt worden.

Ed. Palla [4]) hat eine von Strache [5]) dargestellte *neue (Chinolin?) Verbindung*, $C_{10}H_7NO_2.CH_3J.H_2O$, krystallographisch unter-

---

[1]) JB. f. 1882, 1074 (La Coste). — [2]) Steglitz, dieser JB.: Sulfosäuren der aromat. Reihe. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 159. — [4]) Zeitschrift Kryst. 12, 63. — [5]) ? ? Im JB. nicht zu finden. (*B.*)

sicht. Die gelbrothen, langgestreckten und tafelförmigen Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme an. $a:b:c$ ist $= 0{,}5879 : 1 : 1{,}0552$; $\beta = 108^0\,32'$. Von Flächen wurden beobachtet: (100) $\infty P\infty$, (001) $0P$, $(\bar{7}30)$ $\infty P\frac{7}{3}$, $(\bar{1}31)$ $3P3$ und $(12\bar{1})$ $2P2$. Die Fundamentalwinkel sind: $(100):(001) = 71^0\,28'$; $(100):(\bar{1}31) = 115^0\,09'$ und $(001):(\bar{1}31) = 82^0\,55'$.

F. A. Flückiger[1]) machte eine Notiz über das *Thallin* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*, *Tetrahydro-p-chinanisol*), $C_9H_{10}N(OCH_3)$, von Skraup[2]), welches durch Erhitzen von *Nitro-* und *Amido-p-chinanisol* mit Glycerin und Schwefelsäure auf 155° entsteht. Das *weinsaure Salz*, $C_9H_{10}N(OCH_3).C_4H_6O_6$, löst sich bei 15° in 10 Thln. Wasser, das nicht gut krystallisirende *saure Sulfat*, $[C_9H_{10}N(OCH_3)]_2.H_2SO_4.2H_2O$, schon in 5 Thln. Wasser. Das Thallin läfst sich aus wässeriger, alkalischer Lösung mit Aether oder Chloroform ausschütteln. Die Lösungen des Thallins färben sich rasch braun. Die Base liefert bei längerem Erhitzen im Wasserbade einen scharf riechenden, dunklen Theer. Eisenchlorid erzeugt in wässerigen Auflösungen des Thallins eine grüne Färbung[2]), selbst wenn der Gehalt an letzterem nur 1:150000 beträgt.

Th. Liweh[3]) hat die Krystallformen des *Thallins* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*), $C_9H_{10}N(OCH_3)$, von Skraup[4]) und seines *Tartrates*, $C_9H_{10}N(OCH_3).C_4H_6O_6$, bestimmt. Beide krystallisiren im rhombischen Systeme. — Beim Thallin ist $a:b:c = 0{,}9412 : 1 : 1{,}0307$. Die braunen Krystalle aus Wasser haben vollkommen sphenoïdischen Habitus und scheinen von $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ begrenzt zu sein, während in Wahrheit die Combination $\bar{P}\infty$ (101), $\breve{P}\infty$ (011) vorliegt und zwar in hemimorpher Ausbildung. Die Fundamentalwinkel sind: $(011):(0\bar{1}1) = 91^0\,44'$ und $(101):(\bar{1}01) = 94^0\,32'$. Die Doppelbrechung ist negativ. — Beim Tartrate war $a:b:c = 0{,}4843 : 1 : 1{,}5438$. Die braunen Kry-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 157. — [2]) JB. f. 1885, 1248. — [3]) Zeitschr. f. 12, 155. — [4]) JB. f. 1885, 1248 (Tetrahydro-p-chinanisol).

stalle zeigten sich tafelförmig durch Vorwalten von $0P$ (0 und hatten die Form $0P$ (001), $\bar{P}\infty$ (101) und $\check{P}\infty$ (011). Fundamentalwinkel ergaben sich zu (001) : (101) = 72° 35' (001) : (011) = 57° 04'. Das Makropinakoïd bildet die Ebene optischen Axen. Die Doppelbrechung ist positiv.

L. Knorr und C. Klotz[1]) führten Reductionsversuche *Oxylepidin*, $C_{10}H_9NO$, und *Methyllepidon*, $C_{11}H_{11}NO$[2]), aus. saurer Lösung erfolgte keine Einwirkung, während alkalis Reductionsmittel (Natriumamalgam oder Natrium und Alko leicht reagirten. Bei Anwendung des Amalgams in der K entstanden bei hoher Temperatur schmelzende, schwach basis Körper $(C_{10}H_{10}NO)_2$ resp. $(C_{11}H_{12}NO)_2$, die durch Vereinig zweier Chinolinkerne gebildet worden sind und 1 At. Was stoff mehr enthalten als die Ausgangsproducte. — Wendet Natrium und siedenden Alkohol (10 Thle.) an, so ist die Ein kung viel heftiger. Es entstehen alsdann aus Oxylepidin, Met lepidon und Carbostyril, bezw. *Tetrahydrolepidin*, *Methylte hydrolepidin* und *Tetrahydrochinolin*. Bei der Reduction des O lepidins liefs sich ferner noch ein *Zwischenproduct (Dihydroo lepidin)*, $C_{10}H_{11}NO$, gewinnen. — Wird eine alkoholische Lös von Oxylepidin mit überschüssigem Natriumamalgam geschütt so scheidet sich bald eine flockige, weifse *Substanz*, $(C_{10}H_{10}N$ aus, die in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich ist und starker Essigsäure in feinen, bei 280° schmelzenden Nadeln k stallisirt. Saure Eigenschaften zeigt der Körper nicht. Er ein *Dichinolylderivat*. — Trägt man in eine siedende Lösung Oxylepidin in 10 Thln. Alkohol nach und nach so viel Natri ein, als sich in dem Alkohol lösen kann, verdünnt mit Was verjagt den Alkohol und destillirt mit Dampf, so geht *Te hydrolepidin*, $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH-]$, als farbl Oel über. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd und Destilliren über Natrium bildet die Substanz ein farbloses, s lichtbrechendes, stechend riechendes Oel vom Siedepunkt

[1]) Ber. 1886, 3299. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Kn synthetische Versuche mit Acetessigäther).

bis 253° (740 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Das gleiche Product ergab sich durch Reduction des *Lepidins* mit Zinn und Salzsäure. Aus dem alkalischen Rückstande von der obigen Destillation des Tetrahydrolepidins mit Wasserdampf schied sich in Nadeln vom Schmelzpunkt 101° ein *Dihydrooxylepidin*, $C_{10}H_{11}NO$, aus, das sich nicht in Alkalien, schwer in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform löste. Diese Verbindung hat schwach basischen Charakter. Die *Salze* dissociiren mit Wasser. Salpetrige Säure wirkt darauf in der Kälte nicht ein und erzeugt in der Wärme eine noch zu untersuchende Säure. — Das bei der Reduction des *Methyllepidons* in kalter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam entstehende Product[1]) vom Schmelzpunkt 268° ist ein *Dichinolylderivat*, $(C_{11}H_{12}NO)_2$. Es gleicht im Verhalten dem obigen, aus Oxylepidin gewonnenen Körper $(C_{10}H_{10}NO)_2$. Verdünnte Säuren, Wasser und Alkalien nehmen es nicht auf. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es durch Wasser abgeschieden. — Das analog dem Tetrahydrolepidin aus Methyllepidon glatt zu gewinnende *Dimethyltetrahydrochinolin* (*Methyltetrahydrolepidin*), $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$, siedet bei etwa 255° (757 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Der im Wasserstoffstrome frisch destillirte Körper ist farblos, wird aber an der Luft rasch braun. Das *Chloroplatinat* ist gelb, das ölige *Nitrosoderivat* orangeroth. Dieselbe Base liefs sich durch Reduction des *Jodmethylats* des Lepidins mit Zinn und Salzsäure erhalten.

C. Beyer[2]) veröffentlichte eine Abhandlung über *α-γ-Dimethylchinolin*[3]), sowie über die Synthese des *Cincholepidins*[4]) und *γ-Phenylchinaldins*. — Als *salzsaures Anilin* mit *Aceton* und Nitrobenzol in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, nach Wasserzusatz direct mit Dampf destillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit Alkali wiederum mit Wasserdampf destillirt wurde, ging neben Anilin das α-γ-Dimethylchinolin,

---

[1]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Knorr, synthetische Versuche Acetessigäther). — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 393. — [3]) JB. f. 1885, 986, 989. — [4]) Daselbst, S. 987.

$C_{11}H_{11}N$ [1]), über. Der Zusatz des Nitrobenzols kann übrigens bei der Darstellung dieser Base auch unterlassen werden, wenn man überschüssige, concentrirte Salzsäure anwendet und nur im Wasserbade erhitzt. Dabei tritt Chlormethyl auf. Wird dagegen ohne Zusatz von Salzsäure im Autoclaven gearbeitet, so resultirt ein gesättigter *Kohlenwasserstoff* statt des Chlormethyls. Das α-γ-Dimethylchinolin entsteht auch, wenn man in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von *Aldehyd* und reinem *Aceton* trockenes Salzsäuregas einleitet und das Product bei 100° auf *salzsaures Anilin* einwirken läfst. In letzterem Falle resultirt eine gute Ausbeute an α-γ-Dimethylchinolin, ohne dafs gasförmige Nebenproducte auftreten. Ganz reines Aceton giebt für sich allein mit salzsaurem Anilin bei 100° keine Spur einer Chinolinbase, ebensowenig *Mesityloxyd* mit salzsaurem Anilin bei 100°. Dagegen liefert reines Mesityloxyd unter Druck und bei 180 bis 200° mit salzsaurem Anilin in kleiner Menge α-γ-Dimethylchinolin, ebenso wie dies reines Aceton thut [2]). — Zur Darstellung des *α-γ-Dimethylchinolins*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=}CH{-}C(CH_3){=}N-]$, leitet man zweckmäfsig in ein Gemisch von Paraldehyd (120 g) und Aceton (200 g) trockenes Salzsäuregas unter Kühlen bis zur Sättigung ein und läfst einen oder zwei Tage stehen. Sodann wird allmählich eine Lösung von Anilin (200 g) in concentrirter Salzsäure (400 g) hinzugefügt, mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, mit Wasser und Dampf destillirt und der Rückstand mit Alkali und Wasserdampf behandelt. Das bei letzterer Operation übergehende Oel wird mit festem Aetzkali getrocknet und dann fractionirt destillirt. Bei etwa 180° geht Anilin und bei etwa 265° das α-γ-Dimethylchinolin über. Letzteres wird zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Kaliumdichromat gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt alsdann das Dichromat (siehe unten) beim Erkalten heraus, welches mit Alkali zersetzt wird, um die freie Base zu erhalten. Man kann auch, statt fractionirt zu destilliren, die mit Dampf übergetriebene Base aus heifser, alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure als

1) JB. f. 1885, 986, 987, 989. — 2) Daselbst, S. 987, 989.

fällen, den Niederschlag mit heifser Natronlauge zerlegen und die Base mit Wasserdampf übertreiben, um diese sofort rein zu haben. Das α-γ-Dimethylchinolin siedet bei 264 bis 265° (uncorr.) und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,0611. Es ist gegen salpetrige Säure völlig indifferent. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ [1]), wird aus einer salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in kleinen, fast weifsen Nädelchen gefällt. Aus verdünnter, siedender Salzsäure erscheint es in kleinen, röthlich fleischfarbigen, wasserfreien oder in röthlichgelben, glänzenden, krystallwasserhaltigen Nadeln. Das Salz schmilzt bei 229°. Das *Pikrat* [1]) erscheint aus kochendem Alkohol, der es schwer löst, in hübschen Nadeln, aus Aceton, welches es leichter aufnimmt, in flachen, glänzenden Nadeln. Der Zersetzungs- und der Schmelzpunkt des Salzes liegen nahe bei einander, derart, dafs man bei schnellem oder langsamem Erhitzen verschiedene Schmelzpunkte findet. Erfolgt das Erhitzen ziemlich rasch, so ergiebt sich der Schmelzpunkt 190°. Zur Darstellung des *Dichromats*, $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$ [1]), fällt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit Kaliumdichromat. Die ausfallenden kleinen gelben Nadeln werden am Lichte mifsfarbig, braun und schmelzen unter Zersetzung bei 172°. Das *Chlorzinkdoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.ZnCl_2$, ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und erscheint daraus in prachtvollen, farblosen, langen Nadeln. Es enthält Wasser, das bei 110° entweicht, und schmilzt bei 200° noch nicht. Zur Darstellung des *Disulfats*, $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$ [2]), löst man die Base in möglichst wenig, mäfsig verdünnter Schwefelsäure, wobei das wasserfreie Salz bald in Nädelchen ausfällt. Aus verdünnter Lösung erscheint letzteres beim Verdunsten in schönen, grofsen Prismen, aus heifsem Alkohol in feinen, langen Nadeln. — Gleichmolekulare Mengen von α-γ-Dimethylchinolin und Jodmethyl liefern in ätherischer Lösung bei einigem Stehen gelbe Nadeln des *Jodmethylats*, $C_{11}H_{11}N.CH_3J$, welches sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löst und bei 225 bis 226° schmilzt. Beim Eintragen des Jodmethylats in ver-

[1]) JB. f. 1885, 986. — [2]) JB. f. 1885, 988.

[illegible] zunächst ein Oel abgeschieden, welc[illegible] Flüssigkeit an der Luft in eine f[illegible] Masse verwandelt. Letztere löst sich [illegible]lettblauer Farbe. Die Lösung färbt Se[illegible] violettblau, aber schon schwache Säuren [illegible]. Jedenfalls lag eine dem *Cyanin* ähnli[illegible] Das durch mehrstündiges Erhitzen von je 1 M[illegible]nolin und Jodäthyl in ätherischer Lösung [illegible] entstehende *Jodäthylat*, $C_{11}H_{11}N . C_2H_5J$, schei[illegible]alten in langen, strohgelben Nadeln aus. N[illegible]allisiren aus heifsem Alkohol, welcher sie zieml[illegible]m, schmolz die Substanz bei 214°. Auch das J[illegible]fert einen *cyaninartigen Körper*. — Als Phtalsäure[illegible] Mol.) mit α-γ-Dimethylchinolin und etwas Chlor[illegible] Stunden auf 200° erhitzt wurde, trat nur die Hä[illegible]lsäureanhydrids in Reaction. Das Reactionsproduct w[illegible] in concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung l[illegible] in kaltes Wasser eingegossen und die ausfallenden schmut[illegible] Flocken der Reihe nach aus Eisessig, Benzol und sied[illegible] Alkohol umkrystallisirt. Die so resultirenden, schönen, g[illegible]hen, bei 237 bis 238° schmelzenden Nadeln des *Phtal*[illegible] $C_{11}H_9N[C_6H_4(CO)_2]$, lösen sich ziemlich schwer in heifsem Al[illegible]ol, ziemlich leicht in Aceton und Chloroform. Die Verbind[illegible] zeigt die Eigenschaften eines werthvollen, gelben *Farbstoffes*. Um die *Monosulfosäure*, $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$, des α-γ-Dimethylchi[illegible]lins zu gewinnen, tröpfelt man die Base langsam in 3 T[illegible] rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt die resultirende Lös[illegible] (mehrere Stunden) auf 100 bis 130°, bis eine Probe durch Al[illegible] nicht mehr gefällt wird. Sodann wird in 3 bis 4 Vol. ka[illegible] Wasser gegossen, worauf sich beim Erkalten die Hauptmenge [illegible] Sulfosäure krystallinisch abscheidet. Der Rest wird durch N[illegible]tralisiren der Mutterlauge mit Aetzbaryt, genaues Fällen [illegible] Baryums aus der heifs filtrirten Lösung durch Schwefelsäure [illegible] Eindampfen des Filtrates auf ein geringes Volumen krystall[illegible] erhalten. Die reine Sulfosäure bildet weifse, rhombische Ta[illegible] oder flache Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen, sowie in[illegible]

sir und nachhaltig bitter schmecken. Die *Salze* sind fast alle leicht löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in Warzen von feinen Nädelchen, das *Calciumsalz* in kleinen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet eine weifse Krystallmasse. Essigsaures Kupfer erzeugt nur in der siedenden Lösung der Säure einen grünlichen, pulverigen Niederschlag. *Dimethyloxychinolin*, $C_{11}H_{10}(OH)N$, entsteht, wenn man langsam die Sulfosäure in 6 Thle. geschmolzenes Natron (mit wenig Wasser) einträgt. Dabei wird ein Harz abgeschieden und es ergiebt sich eine grünliche Schmelze. Man unterbricht das Erhitzen, sobald chinolinartig riechende Dämpfe auftreten, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, übersättigt das Filtrat mit Soda und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten ein Oel hinterläfst. Dieses erstarrt zu radial angeordneten grünen Nadeln, hat einen theils phenol-, theils chinolinartigen Geruch, löst sich in Alkalien wie in Säuren und schmilzt bei 44°. Wasser nimmt diese Oxybase schwer, Alkohol und Aether leicht auf. Das aus wässeriger Flüssigkeit gefällte *Chloroplatinat*, $[C_{11}H_{10}(OH)N . HCl]_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, bildet gelbe Nädelchen. — Bei der Oxydation des *α-γ-Dimethylchinolins* (12 g), nach dem Lösen des letzteren in Wasser (80 g) und concentrirter Schwefelsäure, mit einem allmählich zugesetzten Gemische von Chromsäure (60 g), Wasser (100 g) und concentrirter Schwefelsäure (92 g), wobei sich zunächst das Chromat der Base in lockeren Nädelchen abscheidet, in der Siedehitze (acht Stunden) entstand *Lepidinmonocarbonsäure*, $C_9H_5N(CH_3)CO_2H$ [1]). Zur Isolirung der letzteren wurde etwas überschüssige Chromsäure mit schwefliger Säure reducirt, das Chromoxyd durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen, die Fällung wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und salpetersaures Silber hinzugefügt. Es fiel dann das schwer lösliche *Silbersalz* (siehe unten) aus, welches man mit Wasser und Schwefelwasserstoff zersetzte. Das Filtrat wurde verdampft

1) JB. f. 1885, 989.

und der Krystallrückstand wiederholt aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so resultirende reine Lepidinmonocarbonsäure ist wasserfrei, schmilzt bei 240° und zerfällt wenig oberhalb dieser Temperatur in Chinaldin und Kohlensäure. Die Säure löst sich viel leichter in heifsem als in kaltem Wasser. Die Lösung hat einen zuerst sauren, dann stark bitteren Geschmack. Verdünnte Mineralsäuren nehmen sie leicht auf. Aus der concentrirten Lösung in Salzsäure fällt Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Essigsaures Kupfer erzeugt in einer Lösung der Säure einen grünen, amorphen Niederschlag des *Kupfersalzes*. Das *Baryumsalz* krystallisirt in schwer wieder löslichen Nädelchen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt nur ein Theil der Säure unzersetzt. Das *Silbersalz*, $C_9H_5N(CH_3, CO_2Ag)$, krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser als ein Pulver aus, das unter dem Mikroskope weifse Nädelchen aufweist. Es ist lichtbeständig, wasserfrei und löst sich leicht in Ammoniak wie in verdünnter Salpetersäure. Die Säure ist *α-Methylchinolin-γ-monocarbonsäure*, $C_6H_4=[-C(CO_2H)=CH-C(CH_3)=N-]$. Sie ist identisch mit Böttinger's [1]) *Aniluvitoninsäure*, welche aber 1 Mol. Krystallwasser enthalten haben soll. Pfitzinger erhielt dieselbe Säure neuerdings aus *Isatinsäure* und *Aceton*. — Bei der Oxydation des *α-γ-Dimethylchinolins* mit übermangansaurem Kalium in alkoholischer Flüssigkeit resultirte eine sehr leicht in Wasser lösliche, syrupöse *Pyridincarbonsäure*, die seither nicht rein erhalten werden konnte. Bei der Oxydation der obigen α-γ-Dimethylchinolinmonosulfosäure entstanden neben viel Oxalsäure Spuren einer *Pyridincarbonsäure*. — Derselbe erhielt in schlechter Ausbeute das *Cincholepidin* oder *γ-Methylchinolin*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-CH=N-]$ [2]), indem Er in ein Gemisch von *Methylal* (30 g) mit *Aceton* (30 g) in der Kälte Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitete, nach Zusatz von *Anilin* (30 g) in concentrirter Salzsäure (70 g) mehrere Stunden im Wasserbade erwärmte, später Wasser und Alkali zusetzte, mit Wasserdampf

---

[1]) JB. f. 1881, 834; f. 1883, 1219. — [2]) JB. f. 1855, 550; f. 1880, 990; f. 1882, 1112; f. 1885, 987.

destillirte, das übergegangene Oel in Aether löste, die filtrirte Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure fällte, den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge zersetzte, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufnahm, diese Lösung mit festem Aetzkali trocknete und verdunstete. — Wenn man *Acetaldehyd* (1 Mol.) mit *Acetophenon* (1 Mol.) mischt, Salzsäuregas unter Kühlen mit Wasser von aufsen und bis zur Sättigung einleitet, eine Lösung von *Anilin* (1 Mol.) in 2 Thln. concentrirter Salzsäure hinzufügt und mehrere Stunden im Wasser- oder Sandbade erhitzt, so entsteht *γ-Phenylchinaldin*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=N-]$ [1]). Zur Isolirung des letzteren wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen, die rückständige Lösung mit Alkali und Dampf destillirt, der Rückstand in viel überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Ferrocyankalium gefällt, der hellgelbe Niederschlag mit Natronlauge zersetzt, die Lösung mit Aether geschüttelt, bis sich zwei klare Schichten bilden, die Aetherlösung verdunstet, der Rückstand in überschüssiger Salzsäure gelöst, salpetrigsaures Kalium hinzugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, gekocht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether extrahirt und dessen Verdunstungsrückstand in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Nadeln des *Sulfates* des γ-Phenylchinaldins. Dieses Salz erscheint aus Wasser in hübschen, langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge, Aufnehmen der öligen Base in Aether und Verdunstenlassen dieser Lösung resultirt das γ-Phenylchinaldin als ein Oel, welches im Vacuum rasch erstarrt (rhombische Tafeln?), bei 98 bis 99° schmilzt, sich in verdünnten Säuren mit schön blauer Fluorescenz, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Das *Dichromat* ergiebt sich als ein rasch zu Nadeln erstarrendes gelbes Oel, welches aus Wasser in langen, gelben Nadeln erscheint. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, ist ein gelber, pulveriger Niederschlag, der sich schwer in siedendem, schwach salzsäurehaltigem

---

1) Königs u. Geigy, JB. f. 1885, 1643.

Wasser löst und beim Erkalten als gelbrothes Krystallp vom Schmelzpunkt 225° wieder abgeschieden wird. — Beyer verlaufen die Synthesen der drei hier besprochenen C linbasen im Sinne der folgenden Gleichungen: HCHO (F aldehyd) + CH_3COCH_3 (Aceton) = CH_2=CH–CO–CH_3 (Me aceton) + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + CH_3–CO–CH=CH_2 = =[–C(CH_3)=CH–CH=N–] (Cincholepidin) + H_2O + H_2; f CH_3CHO (Acetaldehyd) + CH_3COCH_3 (Aceton) = CH_3CH –CO–CH_3 (Aethylidenaceton) + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + CH_3–CO =CH(CH_3) = C_6H_4=[–C(CH_3)=CH–C(CH_3)=N–] (Dimethylchi + H_2O + H_2; endlich CH_3CHO (Acetaldehyd) + CH_3CO (Acetophenon) = CH_3CH=CH–COC_6H_5 (Aethylidenacetoph + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + C_6H_5CO–CH=CH(CH_3) = C [–C(C_6H_5)=CH–C(CH_3)=N–] (γ-Phenylchinaldin) + H_2O +

L. Reher[1]) hat α- und γ-*Aethylchinolin* dargestellt, i Er *Chinolinjodäthylat* zwei Stunden hindurch auf 280 bis erhitzte. Das mit Salzsäure versetzte harzige Reactionsproduct bei der Destillation mit Wasserdampf wenig eines Gemisches *Kohlenwasserstoffen* übergehen, unter welchen sich anschei *Naphtalin* vorfand. Der Destillationsrückstand lieferte mit lauge und Dampf ein Gemisch der beiden Aethylchinoline. selbe wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Ae getrocknet und fractionirt destillirt. Die von 240 bis 280° dende Hauptfraction enthielt die beiden Aethylchinoline n wenig Chinolin, welches letztere leicht entfernt werden ko Nach sehr häufiger Rectification resultirten zwei bei 255 bis resp. 270 bis 275° siedende Fractionen in geringer Meng Die erstere stellte das α-*Aethylchinolin*, $C_9H_6(C_2H_5)N$, vor. selbe ist sehr hygroskopisch. Es bildete eine farblose, chi artig riechende, schwer in Wasser, leicht in Aether, Alk Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit, d einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether zähflüssig wurde. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* krystalli schwer. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und zerfl

---

[1]) Ber. 1886, 2995.

schnell an der Luft. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_{11}H_{11}N$. HCl . $HgCl_2$, erscheint aus heifsem Wasser oder Alkohol in langen, feinen, weifsen, bei 118° schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus fast concentrirter Salzsäure in derben, unter Zersetzung bei 190° schmelzenden Tafeln. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{11}N . HCl . (AuCl_3)_2$, erscheint aus heifser, concentrirter Salzsäure in schönen, canariengelben, bei 142° schmelzenden Nadeln. Das *Zinnchlorürdoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . SnCl_2 . 2 H_2O$, krystallisirt aus wenig verdünnter Salzsäure in weifsen Drusen. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N$. $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus heifsem Wasser oder Alkohol in prachtvollen, langen, gelben, bei 146 bis 147° schmelzenden Nadeln aus. Das *Chromat* und das *Zinkdoppelsalz* resultirten als schwer lösliche, rothe Tropfen, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrten. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte das α-Aethylchinolin, wie zu erwarten war, die Chinaldinsäure. Durch Reduction entstand *Tetrahydro-α-äthylchinolin*, $C_{11}H_{15}N$. Hierfür wurde α-Aethylchinolin mit Zinn und Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliefs beim Verdunsten die flüssige Hydrobase, welche bei 259 bis 263° siedete. Ihr *Chlorhydrat* bildet in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche, weifse Nadeln, die luftbeständig sind. Das *Chloroplatinat* fällt als braunrother, amorpher Niederschlag aus. Das *Chromat* wird als dunkle Fällung erhalten. Das *Quecksilberchlorid-* und das *Zinkchloriddoppelsalz* sind ölig. Kaliumnitrit veranlafst zunächst eine purpurrothe Färbung und dann Ausscheidung einer braunrothen, flüssigen, allmählich erstarrenden *Nitrosoverbindung*. Eisenchlorid giebt in den Lösungen der Salze der Hydrobase eine blutrothe Färbung. — Die oben erwähnte, bei 270 bis 275° siedende Fraction war der Hauptmenge nach *γ-Aethylchinolin*, $C_9H_6(C_2H_5)N$, neben wenig *Diäthylchinolin*, $C_9H_5(C_2H_5)_2N$. Das γ-Aethylchinolin gleicht in seinen äufseren Eigenschaften völlig der α-Base. Das Nämliche gilt von den respectiven *Salzen*. Das *salzsaure γ-Aethylchinolin* löst sich

sehr leicht in Wasser und ist zerfliefslich an der Luft. stellt weifse Krystalle vor. Das ebenfalls leicht lösliche *Nit* $C_{11}H_{11}N . HNO_3$, erscheint aus wenig Alkohol in weifsen, leicht bräunenden, aber luftbeständigen Nadeln vom Schm punkt 115,5°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_{11}H_{11}N . H$ $. HgCl_2$, ist in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser leicht, in kalt Wasser schwer löslich. Es bildet weifse, bei 154° schmelzen Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt wässeriger Flüssigkeit als körnige Krystallmasse aus und scheint aus heifser, concentrirter Salzsäure in schönen, braun bei 204° unter Zersetzung schmelzenden, wasserfreien Blätt Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus heifs Wasser oder Alkohol in langen, gelben Nadeln, die unter Z setzung bei 178 bis 180° schmelzen. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{11}$ $. HCl . (AuCl_3)_2$, resultirt aus heifser, concentrirter Salzsäure gelben, feinen Nadeln. Das durch Erhitzen der Base (1 M mit Jodmethyl (1 Mol.) auf 100° erhaltene *Jodmethylat* bil gelbe, bei 149° schmelzende Krystalle. Das *Chromat* ergab si als schweres, nicht erstarrendes Oel. Bei der Oxydation γ-Aethylchinolins mit Chromsäure entstand, entsprechend d angenommenen Constitution der Base, Cinchoninsäure (Schm punkt 249 bis 250°). Das aus dem γ-Aethylchinolin nach d für die α-Base angegebenen Verfahren gewonnene Reductio product siedete bei 271 bis 275°. Das *Chlorhydrat* dieser *Hyd base* war nicht krystallisirt zu erhalten. Platinchlorid erzeu in seiner Lösung einen braunen, amorphen Niederschlag. *Nitrosoverbindung* ergab sich als dunkelrothes Oel. Eisenchlo färbt die Lösungen der Salze des *γ-Aethylchinolins* blutro Eine *Monosulfosäure*, $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$, des letzteren entst durch (10 stündiges) Erhitzen der Base mit 10 Thln. rauchen Schwefelsäure auf 260°, bis eine Probe der Flüssigkeit du Kalilauge nicht mehr gefällt wurde. Man giefst darauf in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, dampft fällt das Baryum genau mit Schwefelsäure aus und filtrirt der Hitze. Aus dem Filtrate schied sich die Sulfosäure weifses, feines, krystallinisches Pulver aus, welches bei 315° n

ht schmolz. Die Säure löst sich nicht in Alkohol, schwer in ltem, leicht in heifsem Wasser. Aus letzterem krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln. Das *Baryum-*, *Calcium-* und *bersalz* bilden feine, weifse Krystalle. — In der oberhalb 280° edenden Fraction des aus *Chinolinjodäthylat* erhaltenen Basenemisches liefs sich mit Hülfe des *Quecksilberchloriddoppelsalzes*, $_9H_5(C_2H_5)_2N . HCl . HgCl_2$, noch ein *Diäthylchinolin* nacheisen. Dieses Salz bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren us Alkohol feine, weiche, bei 116° schmelzende Krystalle.

J. Levin und P. Riehm[1]) haben durch Einwirkung von einem *Aceton* (Siedepunkt 56,5°) auf *m-Xylidin* als Hauptproduct 30 Proc. der theoretischen Ausbeute) ein *Tetramethylchinolin*, $CH_3)_2C_6H_2=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$, erhalten, welches nach er Gleichung $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2 + 2CH_3COCH_3 = (CH_3)_2C_6H_2$ $[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-] + 2H_2O + CH_4$ entsteht. Die ase ist fest, löst sich leicht in Aether und erscheint aus solchem weifsen, wohl ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Sie hmilzt bei 84° und siedet unzersetzt bei 284 bis 285° (unrrigirt). Ihr Geruch ist ein angenehm aromatischer. Die *Salze* igen die charakteristischen, allgemeinen Eigenschaften der inolinderivate, namentlich starke Fluorescenz in den Lösungen d stark bitteren Geschmack. Das *saure Sulfat*, $C_{13}H_{15}N$ H_2SO_4, krystallisirt in langen, feinen, weifsen Nadeln, welche h leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Aus tzterer Lösung wird das Salz durch Ueberschichten mit Aether Krystallen erhalten. Dasselbe ist wasserfrei, zersetzt sich eilweise bei 235° und schmilzt bei 243°. Das *saure Chromat*, $_{13}H_{15}N)_2 . H_2Cr_2O_7$ (*Pyrochromat*), wird aus der wässerigen sung des Sulfats durch Kaliumdichromat gefällt. Es löst sich hwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser. Aus heifser, isseriger Lösung resultirt es in langen, feinen, dunkelorangelben Nadeln. Am Lichte wird das Salz unter schwacher Zerzung dunkler. Das durch Sublimation gereinigte *Chlorhydrat* det weifse, feine, äufserst leicht in Wasser und Alkohol lös-

---

[1]) Ber. 1886, 1394.

liche Nädelchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{15}N . HCl)_2 . Pt$
ist ein hellgelber, schwer löslicher Niederschlag.

O. Döbner und W. v. Miller[1]) berichteten über Deri
des *α-Phenylchinolins*[2]). Die Base wird durch Kaliumpermang
in alkalischer Flüssigkeit, unter Bildung von Oxalsäure, nur
schwer angegriffen. Wird dagegen das α-Phenylchinolin (
in heifsem Wasser (700 ccm) suspendirt und so lange verdü
Schwefelsäure langsam hinzugefügt, bis die Base vollständi
Lösung gegangen ist, sodann nach dem Erkalten allmäh
übermangansaures Kalium (11 g) in wässeriger Lösung (250 c
eingetragen, so erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaction. Die d
entstehende *Benzoylanthranilsäure* (*Benz-o-amidobenzoësä*
$C_6H_4(COOH)NHCOC_6H_5$[3]), fällt mit dem Manganoxydnie
schlage zu Boden. Man kocht letzteren mit Sodalösung
fällt aus dem Filtrate jene Säure durch Neutralisiren mit S
säure aus. Die mit Aether aufgenommene und aus Alkohol
krystallisirte Benzoylanthranilsäure bildete lange, bei 177° sch
zende Nadeln. Sie wurde durch Erhitzen mit starker Salzs
auf 110° in Benzoësäure und Anthranilsäure übergeführt.
Oxydation des α-Phenylchinolins verläuft nach der Gleich
$C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-CH=CH-]+O_5=C_6H_4(COOH)NHCO$
$+ CO_2$. — Dieselben haben noch einige neue Derivate
α-Phenylchinolins beschrieben. Das *Pikrat*, $C_{15}H_{11}N . C_6H_2N$
scheidet sich aus heifser, alkoholischer Lösung in gelben Blätt
ab. Das bei mehrstündigem Erhitzen der Base mit Jodme
am Rückflusskühler oder in geschlossenem Rohre im Wasser
entstehende *Jodmethylat*, $C_{15}H_{11}N . CH_3J$, erscheint aus Alk
in orangefarbigen, derben, bei 197° schmelzenden, schwe
Wasser, nicht in Aether löslichen Krystallen. Wird das α-Phe
chinolin drei bis vier Stunden mit Zinn und Salzsäure erwä
das Product mit Natronlauge übersättigt, mit Aether extra
dieser Auszug mit Aetzkali getrocknet und verdunstet, so
hält man *Tetrahydro-α-phenylchinolin*, $C_{15}H_{15}N$. Dieses siede

---

[1]) Ber. 1886, 1194. — [2]) JB. f. 1883, 1310, 1326. — [3]) JB. f. 188
f. 1883, 702.

l bis 344°, stellt ein farbloses, zähes Oel vor und löst sich cht in Aether, heifsem Alkohol, nicht in Wasser. Das *Chlor-lrat*, $C_{15}H_{15}N.HCl$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen deln und löst sich sehr schwer selbst in heifsem Wasser. Das *atindoppelsalz* ist ein gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. enn man die Hydrobase in Salzsäure löst, so scheidet sich das zsaure Salz krystallinisch ab. Die Flüssigkeit giebt mit der echneten Menge Natriumnitritlösung eine ölige Abscheidung er *Nitrosoverbindung*, $C_{15}H_{14}N(NO)$. Nach dem Aufnehmen Aether und Verdunsten des letzteren krystallisirt der Körper ch in der Kälte nicht. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert selbe die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Bei der rstellung[1]) des α-Phenylchinolins aus Anilin, Zimmtaldehyd l Salzsäure bei 180 bis 200° entsteht in erheblicher Menge Nebenproduct das *Chlorid* einer *Ammoniumbase*. Dasselbe d nach Abscheidung des α-Phenylchinolins durch Natronlauge Hülfe einer gesättigten Chlornatriumlösung niedergeschlagen. enn man das Product in heifsem Wasser löst und nochmals Kochsalz ausfällt, so resultirt jenes Chlorid in farblosen deln. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter satz von Aether bildet der Körper feine, lange Nadeln von Zusammensetzung $C_{17}H_{16}NCl . 2H_2O$, welche im Vacuum er Schwefelsäure das Wasser abgeben. Das Chlorid löst sich cht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether. Ammoniak eidet selbst in der Siedehitze das Chlor nicht ab. Concentrirte kalilaugen zersetzen den Körper unter Verharzung. Aus der ifsen, salzsauren Lösung schlägt Platinchlorid ein krystallinisches, ir schwer lösliches *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{16}NCl)_2 . PtCl_4$, vom hmelzpunkt 227 bis 234° nieder. Silbernitrat fällt aus der sung des Chlorids in Wasser das gesammte Chlor aus. Dabei tsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes *Nitrat*. Beim Er-rmen mit Schwefelsäure liefert das Chlorid ein nadelförmiges, wer lösliches *Sulfat*. Das aus der heifsen Lösung des letz-en durch Kaliumdichromat gefällte beständige *Chromat* kry-

[1]) JB. f. 1883, 1326.

stallisirt in feinen Nadeln. Das erwähnte Chlorid ist *α-Phen* *chinolinchloräthylat*, $C_{15}H_{11}N . C_2H_5Cl$, denn das aus α-Phen chinolin und Jodäthyl dargestellte *Jodäthylat*, welches gelbe, b 195⁰ schmelzende, schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aeth lösliche Prismen vorstellt, giebt durch Schütteln seiner wäss rigen Lösung mit Chlorsilber jenes Chlorid. Wahrscheinlich en steht jenes Chloräthylat bei der Darstellung des α-Phenylchin lins in Folge einer theilweisen Spaltung des Zimmtaldehyds dur die Salzsäure in Benzaldehyd und Acetaldehyd, welcher letzte durch den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff zu Aethy alkohol reducirt und weiter durch die Salzsäure in Chloräth verwandelt wird.

F. Just[1]) publicirte weiter[2]) über Synthesen von *Chinoli* *derivaten.* Aus dem früher[3]) beschriebenen *α-Phenyl-β-carbo* *äthyl-γ-oxychinolin* (*α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäur* *Aethyläther*), C_6H_4=[–C(OH)=C($CO_2C_2H_5$)–C(C_6H_5)=N–], lassen sic leicht weitere Derivate des *α-Phenylchinolins* gewinnen. Be kurzem Erhitzen jenes Aethers mit heifser, verdünnter Kalilaug entsteht eine klare Lösung, die das Kaliumsalz der *α-Phenyl-γ* *oxychinolin-β-monocarbonsäure*[3]) (*α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxy* *chinolin*), C_6H_4=[–C(OH)=C(CO_2H)–C(C_6H_5)=N–], enthält un auf Zusatz von Salzsäure die freie Carbonsäure als voluminöse Niederschlag ausfallen läfst. Letzterer läfst sich aus verdünnte Essigsäure krystallisiren. Die Verbindung schmilzt bei 232⁰ un entwickelt in höherer Temperatur Kohlensäure. Sie löst sic fast nicht in kaltem Wasser und Aether, schwer in heifse Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Freie un kohlensaure Alkalien nehmen sie schon in der Kälte leicht a Aus den Carbonaten der alkalischen Erden treibt die Säure der Hitze die Kohlensäure aus und liefert gut charakterisir Salze. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{10}NO_3)_2Ca . XH_2O$, das *Baryu* und *Strontiumsalz* bilden zarte, weifse, in kaltem Wasser ziemli schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{10}NO_3Ag$, ist

---

[1]) Ber. 1886, 1462. — [2]) JB. f. 1885, 952; dieser JB. Seite 901, 90 [3]) JB. f. 1885, 952.

weifser, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger :hlag. In Wasser ist es schwer löslich. Beim Erhitzen n im Wasserstoffstrome entstehen glatt Kohlensäure, nd *α-Phenyl-γ-oxychinolin*, $C_6H_4=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)$ Letzteres läfst sich mit gleich gutem Erfolge durch Er- les α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolins mit Salzsäure ruck oder durch Erhitzen des α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxy- s über seinen Schmelzpunkt darstellen. Die Ausbeuten sind theoretischen. Zur Ausführung der ersteren dieser beiden en erhitzt man α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin mit tarker Salzsäure zwei bis drei Stunden auf etwa 150°, wobei äure und Chlormethyl frei werden, und krystallisirt das nsproduct nach dem Absaugen aus Alkohol um. Das sich ende *Chlorhydrat*, $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.H_2O$, des α-Phenyl- inolins schmilzt unter Zersetzung bei 234°. Die aus dem urch Kochen mit Soda sofort in reinem Zustande resul- freie Base löst sich nicht in Aether, sehr schwer in , leicht in heifsem Alkohol und erscheint aus letzterem osen, bei 253° schmelzenden Blättchen, die bei vorsich- Erhitzen fast unzersetzt destilliren. Die Verbindung be- eichzeitig saure und basische Eigenschaften. Aus der in verdünnter Natronlauge wird sie schon durch Kohlen- iedergeschlagen. Aus salzsaurer Flüssigkeit fällt Platin- ein schön krystallisirendes *Chloroplatinat*. Um die Base is dem α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin zu gewinnen, es, erstere zu destilliren oder so lange auf einige Grade ren Schmelzpunkt zu erhitzen, bis keine Kohlensäure mehr ht. Bei der Destillation des α-Phenyl-γ-oxychinolins mit ub [1]) entsteht *α-Phenylchinolin*, $C_6H_4=[-CH=CH-C(C_6H_5)$

Königs und J. U. Nef [2]) haben *Py-3-Phenylchinaldin-* nd *Py-3-Phenylchinolin* aus dem *Py-3-Phenylchinaldin* ellt, welches letztere Geigy und Königs [3]) aus o-Amido-

B. f. 1885, 952. — [2]) Ber. 1886, 2427. — [3]) JB. f. 1885, 1643; h C. Beyer, diesen JB. S. 939 (aus Anilin, Salzsäuregas, Aceto- u. Paraldehyd).

benzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali erhalten hatt
— Da das Py-3-Phenylchinaldin, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH$ $=N-]$, von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung n schwer angegriffen wird, so wurde es zunächst in das *Phtalon* übergeführt und dieses oxydirt. Zur Darstellung des Phtalo empfiehlt es sich, 5 Thle. Phenylchinaldin mit 5 Thln. Phta säureanhydrid und 1 Thl. Chlorzink sechs bis acht Stunden a 150 bis 160° zu erhitzen, das Product in warmer, concentrirte Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung allmählich in Eiswass zu gieſsen. Das Phtalon fällt alsdann in gelben Flocken au während unverändertes Phenylchinaldin gelöst bleibt. Das erste wird nach dem Abfiltriren mit verdünnter Sodalösung ausgekocht Die Ausbeute beträgt 100 Proc. vom Gewichte des Pheny chinaldins. — Um das Phtalon zu oxydiren, wird 1 Thl. (trocke desselben mit 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und lange allmählich eine Lösung von 2½ Thln.[2]) Chromsäure in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:5) hinzuge fügt, bis eine Probe des festen Reactionsproductes nach dem Wasche mit Wasser sich klar in wenig verdünnter, heiſser Natronlauge löst Das abgeschiedene dunkelgelbe Oxydationsproduct ist das chrom saure Salz der *Py-3-Phenylchinaldinsäure.* Es wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit wenig Natronlauge zersetzt und wird der heiſs filtrirten Flüssigkeit viel Natronlauge hinzugesetzt. In Folge davon scheidet sich das in der überschüs sigen Lauge sehr schwer lösliche *Natriumsalz* der Phenylchinaldin säure in farblosen Flocken vollständig ab. Das mit verdünnte Natronlauge gewaschene Salz ergiebt durch vorsichtige Zersetzung in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die freie *Py-3-Phenylchinaldinsäure,* $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CO_2H)=N-]$ in gelben, in den üblichen neutralen Lösungsmitteln schwer lös lichen Nadeln. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz die Säure bei 171°. Die Ausbeute an dieser Säure betrug etwa 50 Pro vom angewandten Phtalon. Die Säure liefert Salze mit Bas

---

1) JB. f. 1885, 1643. — 2) Thle. auf ccm.? ½ Thl.? (*F*).

d mit Säuren. Sehr schön ist das *Chloroplatinat*, welches sich s einer salzsauren Lösung der Säure nach Zusatz von Platinlorid langsam in langen, gelben Nadeln abscheidet. Dieselben sen sich beim Erwärmen leicht wieder auf. Das *Chromat* llt aus einer Lösung des Sulfats auf Zusatz von Kaliumichromat langsam in gelben platten Nadeln aus. Von den alzen der Phenylchinaldinsäure mit Basen sind besonders dieenigen des Natriums und Kaliums charakteristisch. Beide werden urch überschüssige Natron- oder Kalilauge in farblosen Nadeln ollständig ausgefällt. Das *Natriumsalz* erscheint aus Wasser it geringem Natronlaugegehalte in farblosen, breiten, nicht icht in kaltem Wasser löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* ist farbloser, flockiger Niederschlag, der beständig ist und beim chen krystallinisch wird. Chlorcalcium, salpetersaures Blei d schwefelsaures Kupfer erzeugen in einer Lösung des Natriumzes schwer lösliche, flockige Niederschläge, die in der Wärme was dichter werden. Das *Baryumsalz* erscheint aus heifser, sseriger Lösung in federartigen, feinen Krystallgebilden. — enn die freie Säure für sich in Portionen von je 1 g zunächst f dem Wasserbade, dann auf 180 bis 190° erhitzt wird, so tritt ne lebhafte, in etwa einer viertel Stunde zu Ende gehende asentwickelung ein und es entsteht *Py-3-Phenylchinolin*, C_6H_4 [$-C(C_6H_5)=CH-CH=N-$], in nahezu theoretischer Ausbeute. m die Base zu isoliren, wird das Reactionsproduct in verdünnter hwefelsäure gelöst, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und e von letzterem abgezogene wässerige Flüssigkeit nach dem ochen mit Thierkohle mit Ammoniak versetzt. Die ölig auslende, rasch erstarrende Base bildet nach dem Umkrystalliren aus verdünntem Alkohol weifse, krystallinische Flocken m Schmelzpunkt 61 bis 62°, die sich unzersetzt verflüchtigen ssen. Das Phenylchinolin ist sehr leicht in Alkohol, Aether d den meisten indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von asser, löslich. Es erscheint aus Aether oder Ligroïn in farbsen, prachtvollen Nadeln. Das *Sulfat* und das *Chlorhydrat* sen sich leicht und fluoresciren in stark verdünnter Flüssigkeit auviolett. Das gelbe *Pikrat* löst sich schwer in Alkohol, aus

dem es sich in schönen Krystallen abscheidet. Das *Chromat* bildet in der Wärme leicht lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat* stellt gelbe, vierseitige, in heifsem Wasser schwer lösliche Tafeln vor. Das Salz ist wasserfrei, schmilzt bei etwa 245° und hat die Zusammensetzung $[C_{15}H_{11}N . HCl]_2 . PtCl_4$. — Bei der Darstellung des *Py-3-Phenylchinaldins* nach Geigy und Königs[1]) wurde beobachtet, dafs bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von o-Nitrobenzylchlorid und reinem Benzol unter den dort angegebenen Bedingungen aufser dem Hauptproducte, dem *o-Mononitrodiphenylmethan*, immer geringe Mengen *basischer Substanzen* entstehen. Wird die saure, stark fluorescirende Lösung der letzteren mit Natriumnitrit behandelt, so resultirt eine noch näher zu untersuchende, *phenolartige Substanz*, ferner anscheinend ein *Nitrosoamin*. Das eine der basischen Producte widerstand der Einwirkung der salpetrigen Säure. Dasselbe giebt ein schwer lösliches *Chromat*, welches aus heifser, sehr stark verdünnter Chromsäurelösung in langen, rothgelben Nadeln krystallisirt. Die freie *Base* krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Die Base wurde als *Acridin*, $C_6H_4=[-CH-C_6H_4-N-]$, erkannt. Als *o-Amidobenzophenon* (1 g) mit Chlorzink (1 g) und wenig Wasser zwei bis drei Stunden auf 200° erhitzt wurde, entstand keine Spur von Acridin, sondern es wurde in reichlicher Menge Benzoësäure, sowie Anilin, etwas Harz und eine geringe Menge eines festen, schwächer basischen Productes erhalten.

S. Gabriel[2]) fand, dafs das *(3)-Phenyl-(1)-chlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=CCl-]$ [3]), eine sehr schwache Base ist. Es löst sich nur in sehr viel concentrirter, heifser Salzsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Stark saure Platinchloridlösung scheidet dagegen ein *Platindoppelsalz* in röthlichweifsen Nadeln aus. Dieses zerfällt auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base. In dem bei 100° getrockneten Salze waren auf 1 Atom Platin 10 Atome Chlor enthalten. Es lag also kein

---

[1]) JB. f. 1885, 1643. — [2]) Ber. 1886, 830. — [3]) JB. f. 1885, 973 f.

normales Salz vor. — Als *Isobenzalphtalimidin* [1]) (1 Thl.) in heifsem Eisessig (8 Thln.) gelöst und durch die kalt gewordene Flüssigkeit salpetrige Säure bis zur Grünfärbung eingeleitet wurde, trat merkliche Wärmeentwickelung ein und das Ganze erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen. Aus der Mutterlauge fällte Wasser noch eine weitere Menge desselben Körpers. Letzterer — das (3, 1, 4)-*Phenyloxynitroïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$ — erscheint aus siedendem Alkohol, worin er sich schwer löst, in kleinen, gelben Krystallen. Die Verbindung löst sich leicht in kochendem Eisessig, schwer in Aether und kaltem, leichter in heifsem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroïn. Sie sintert von etwa 225° ab zusammen und schmilzt gegen 245° unter schwacher Zersetzung. In heifser Natronlauge löst sie sich mit rothgelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich ein *Natriumsalz* in sehr feinen, gelben Nadeln aus, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Wird das Phenyloxynitroïsochinolin (1 g) mit Aetzkali (1 g), Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl (4 g) zwei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (3, 1, 4)-*Phenylmethoxynitroïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OCH_3)-]$. Zur Isolirung des letzteren wurde die resultirende, gelbe Lösung eingedampft, mit Wasser gefällt und die so erhaltene gelbe Krystallisation in heifsem Alkohol gelöst, aus welchem sich der Körper in schwefelgelben, bei 167 bis 169° schmelzenden, platten Krystallen abschied. Diese werden ziemlich leicht von heifsem Alkohol, leicht von Chloroform, Benzol, heifsem Eisessig, ferner auch von Aether, schwer von Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, nicht von Alkalien aufgenommen. — *Nitroïsobenzalphtalimidin* verhält sich bei der Reduction anders als das Nitrobenzalphtalimidin. Während letzteres mit Jodwasserstoff und Phosphor Benzylphtalimidin liefert, giebt das Nitroïsobenzalphtalimidin bei gleicher Behandlung *Monoamidoïsobenzalphtalimidin* oder (3, 1, 4)-*Phenyloxyamidoïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-NH-CO-]$, resp. $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$. Man kocht

[1]) JB. f. 1885, 972.

zu dem Zwecke 1 Thl. Nitroisobenzalphtalimidin eine halbe Stunde lang mit 1 Thl. rothem Phosphor und 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°, verdünnt mit Wasser, zieht den Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, dampft stark ein, übersättigt mit Ammoniak und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Alsdann scheidet sich die neue Base in kugeligen, aus feinen, gelben Nadeln gebildeten Aggregaten aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol beginnt sie bei 180° zusammenzusintern und schmilzt bei etwa 190°. Der Körper wird leicht von Eisessig und heifsem Alkohol, mäfsig leicht von heifsem Benzol, schwer von Chloroform und Aether, kaum von Schwefelkohlenstoff und Ligroïn aufgenommen. Wird die Substanz mit verdünnter Natronlauge gekocht, so löst sie sich mit gelber Farbe. — Das *Nitroïsobenzalphtalimidin* verhält sich gegen Phosphoroxychlorid völlig analog wie das Isobenzalphtalimidin [1]). Wird jenes mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid unter Zusatz einer geringen Menge Phosphorpentachlorid gekocht, so entsteht bald eine klare Lösung. Beim Eintröpfeln der letzteren in abgekühlten Alkohol fällt (3, 1, 4)-*Phenylchlornitroïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=CCl-]$, als hellgelbes Krystallpulver aus. Dasselbe schmilzt bei 155 bis 156°, riecht beim Erwärmen moschusähnlich und löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroïn. Als dieser Körper mit 1 Thl. rothem Phosphor und 5 Thln. Jodwasserstoffsäure gekocht wurde, bis alles Oel in Lösung gegangen war, entstand (3,4)-*Phenylamidoïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-N=CH-]$. Zur Isolirung des letzteren wurde nach $^3/_4$ stündigem Kochen mit siedendem Wasser versetzt, bis zum Verschwinden der gelben Trübung gekocht und heifs filtrirt. Es schied sich alsdann beim Erkalten des Filtrates das *Jodhydrat*, $C_{15}H_{12}N_2 . HJ$, der Base als ein gelbes Krystallpulver aus, welches aus kochendem Alkohol in gelben, glänzenden Krystallen erschien. Um dasselbe in die freie Base zu verwandeln, löst man ersteres in heifsem Wasser

[1]) JB. f. 1885, 972.

versetzt mit Natronlauge und krystallisirt die beim Erkalten ausfallenden Kryställchen aus siedendem Petroleumäther um. Die so resultirenden gelblichen Blättchen und Nadelbüschel schmelzen bei etwas über 100°, sind leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mäfsig leicht in Aether und Ligroïn, leicht in Säuren löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt die concentrirte äure das *Chlorhydrat* in flachen Nadeln, Platinchlorid das *hloroplatinat* in langen, orangerothen Nadeln aus. Das (3, 1)-*henylchlorisochinolin* (1,5 g) vom Schmelzpunkt 77 bis 78° [1]) efert bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100° mit einer Lösung n Natrium (0,2 g) in Alkohol (10 ccm) das (3, 1)-*Phenyloxyäthyl-ochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$, zu dessen Reinewinnung man eindampft, mit Wasser versetzt, die bald erstarrende ige Fällung abfiltrirt und nach dem Waschen aus lauwarmem lkohol umkrystallisirt. Die sich ergebenden flachen, farblosen adeln schmelzen bei 45 bis 46° und lösen sich leicht in den blichen Lösungsmitteln. Der Körper ist eine schwache Base, die ich zwar in Salzsäure löst, aber nur bei genügendem Ueberchusse an letzterer ein *Chlorhydrat* in feinen Nadeln liefert. Vasser zersetzt dasselbe unter Abscheidung der Base. Die salzaure Lösung giebt mit Platinchlorid das schwach röthliche, örnige *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{15}NO)_2 . 2HCl . PtCl_4$.

A. Einhorn [2]) ist es gelungen, aus Benzaldehyd und *Tetraydrochinolin* nach der Skraup'schen Reaction das *Phenyldiydrochinolylmethan*, $C_6H_5CH=[-C_9H_{10}N]_2$, zu gewinnen. Es wurde las Hydrochinolin (10 g) in Gemeinschaft mit Benzaldehyd (etwa g) und Chlorzink (10 g) in absolutem Alkohol (20 g) gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Stunde war die Reaction beendet. Man giefst nun in Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und verwandelt ihn in las salzsaure Salz. Dieses erwies sich als in Wasser unlöslich, öste sich aber in heifsem, absolutem Alkohol mit rothvioletter arbe. Die durch Alkali wieder niedergeschlagene Base wurde ach dem Trocknen in Benzol gelöst, welches sie sehr leicht auf-

[1]) JB. f. 1885, 973. — [2]) Ber. 1886, 1243.

nahm und woraus sie durch sehr umständliche fractionirte F
mit Ligroïn endlich als schwefelgelbe, mikrokrystallinische
stanz ausfiel. Diese wurde beim Reiben elektrisch und sc
bei 152 bis 153° nach vorherigem Erweichen. Sie zei
vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase, inde
Lösung in alkoholischer Salzsäure mit verschiedenen Oxyda
mitteln (Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil) einen g
isolirbaren *Farbstoff* giebt. — Auch die Nitrobenzaldehyde
in der beschriebenen Weise mit Tetrahydrochinolin leicht
densationsproducte. Das mit Hülfe von p-Nitrobenzaldehyd
tirende *p-Nitrophenyldihydrochinolylmethan*, $(NO_2)_{[4]}C_6H$
$=[-C_9H_{10}N]_2$, ist unter jenen das bemerkenswertheste.
gelb gefärbt, wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei
177° und liefert bei directer Oxydation einen *grünen Fa*
Wird es dagegen zuvor mit Zinkstaub und alkoholischer
säure reducirt und dann oxydirt, so ergiebt sich ein *v*
Farbstoff. Es liegt hier also der gleiche Farbenwechsel
der Triphenylmethanreihe vor.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin[1]) berichteten übe
neue Reihe von *Chinolinderivaten*, welche in der α-Stellun
Pyridinringes das Phenylradical, in der β-Stellung ein R
der Fettreihe enthalten und die durch Condensation von
aliphatische Seitenkette in der α-Position enthaltenden H
logen des Zimmtaldehyds mit primären Aminen entstehen.
erster Repräsentant jener Reihe wurde aus α-Methylzimmtal
und Anilin dargestellt. Zur Bereitung des *α-Methylzimmtald*
$C_6H_5CH{=}C(CH_3)COH$, löst man Benzaldehyd (100 g) in Al
(1 Liter), setzt Wasser (5 Liter) hinzu und sofort darauf
pionaldehyd (58 g) nebst 10procentiger Natronlauge (70 g).
Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden mit Essigsäure anges
das ausgeschiedene Oel abgezogen, gelöst gebliebene Rest
selben mit Aether extrahirt und mit dem direct gewonnene
Destillation im Vacuum bei 100 mm Druck unterworfen.
dem oberhalb 130° siedenden Antheile resultirte durch Al

---

[1]) Ber. 1886, 525.

dung mit Natriumdisulfit, Zersetzung der Fällung mit Soda und abermalige Destillation unter nur 100 mm Druck bei 150° der ziemlich reine α-Methylzimmtaldehyd. Derselbe ist eine hellgelbe, dem Zimmtaldehyd ähnlich riechende, ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit. Seine *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben, platten, bei 137° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd in heifser, verdünnter, alkoholischer Lösung entstand *Phenylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 82° [1]). Auf Grund der vorstehenden Thatsachen erfolgt die Einwirkung des *Propionaldehyds* auf *Benzaldehyd* im Sinne der Gleichung $C_6H_5COH + CH_3CH_2COH = C_6H_5CH{=}C(CH_3)COH + H_2O$. Durch vierstündiges Erhitzen des α-Methylzimmtaldehyds (40 g) mit Anilin (25 g) und concentrirter Salzsäure (25 g) auf 200° entsteht das *α-Phenyl-β-methylchinolin*, $C_6H_4{=}[-CH{=}C(CH_3)-C(C_6H_5){=}N-]$. Zur Isolirung des letzteren löst man die dunkelbraune Reactionsmasse in wenig salzsäurehaltigem Alkohol, verdünnt allmählich mit Wasser, giefst von dem ausfallenden Harze ab, fällt die Lösung mit Aetznatron und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wurde fractionirt destillirt, der oberhalb 250° siedende Antheil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Natrium aufgekocht, von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt, alkalisch gemacht, die Base mit Aether ausgezogen, in das schwer lösliche Pikrat übergeführt und die aus letzterem erhaltene Base nochmals destillirt. Das gewonnene dicke Oel erstarrte nach einigen Tagen, aber nur dann, wenn es von selbst geringen, fremdartigen Beimengungen frei war. Die abgeprefste und aus Petroleumäther umkrystallisirte Base bildete concentrisch gruppirte, farblose, bei 52 bis 53° schmelzende Prismen, die nach Haushofer dem rhombischen Systeme angehören. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, und destillirt oberhalb 300°. Salz- und Schwefelsäure nehmen sie leicht auf. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, resultirt

---

[1]) JB. f. 1877, 789; f. 1878, 742.

aus verdünnter salzsaurer Lösung als krystallinischer Niede-schlag, der sich beim Erhitzen wieder löst und beim Erkalten in rothgelben Blättchen auskrystallisirt. Das *Pikrat*, $C_{22}H_{16}N_4O_7$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in gelben, bei 202° schmelzenden Blättern aus, die sehr schwer von heifsem Alhohol aufgenommen werden. Das *Chromat* krystallisirt aus stark verdünnter Lösung in rothen Prismen. — Die alkalische Flüssigkeit von der ersten Ausfällung des rohen α-Phenyl-β-methylchinolins enthält nach dem Extrahiren mit Aether noch geringe Mengen eines *Nebenproductes*, welches nach Verjagen des Aethers durch Aussalzen in feinen Nädelchen abgeschieden wurde. Nach dem Aufnehmen in Alkohol und dem Umkrystallisiren aus heifsem mit etwas Alkohol versetztem Benzol bildete die Verbindung farblose Nadeln von starkem Gehalte an Chlor. Letzteres konnte ihr durch salpetersaures Silber entzogen werden. Die Substanz löste sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol. Das *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$, fiel zuerst amorph aus, ging aber bald in federförmige Kryställchen über. Die Verbindung zeigt den Charakter einer *Ammoniumbase*. Ein analoges *Nebenproduct* entsteht unter gleichen Verhältnissen bei der Darstellung von *α-Phenylchinolin*. — Wird m-Nitrobenzaldehyd (100 g) in Alkohol (2 Litern) gelöst, mit Wasser (4 Litern) verdünnt und sofort Propionaldehyd (40 g) nebst 10 procentiger Natronlauge (70 g) hinzugesetzt, so scheidet sich *m-Mononitro-α-methylzimmtaldehyd*, $C_6H_4(NO_2)_{[2]}C_{[1]}H{=}C(CH_3){-}COH$, in Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol fast rein sind. Die Ausbeute beträgt mehr als 60 Proc. der theoretischen. Die resultirenden, dünnen Prismen schmelzen bei 83°, lösen sich leicht in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer in heifsem Wasser. In der Wärme reducirt der Körper ammoniakalische Silberlösung. Mit Phenylhydrazin vereinigt er sich sehr leicht zu einer aus heifsem Alkohol in glänzenden goldgelben, bei 135° schmelzenden Nadeln erscheinenden *Verbindung*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, welche sich am Lichte roth färbt. Das *Anilid*, $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(CH_3)CH(NHC_6H_5)_2$, bildet ein salzsaures Salz, das aus heifsem, verdünntem Alkohol in gelben Nadeln

krystallisirt; ersteres scheidet sich aus einer Mischung von Anilin und m-Nitro-α-phenylzimmtaldehyd bei längerem Stehen als gelber krystallinischer Körper aus, der aus heifsem Alkohol in gelben, bei 170° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Zinn und Salzsäure greifen den m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd heftig an. Die Reactionsproducte sind noch zu untersuchen. *m-Mononitro-α-phenyl-β-methylchinolin*, $C_6H_4{=}[-CH{=}C(CH_3){-}C(C_6H_4NO_{2[3]})$ $=N-]$, entsteht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Anilin (40 g) mit concentrirter Salzsäure (50 g) und m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd (50 g) auf 170 bis 180°. Zur Isolirung der Base löst man die dunkelbraune Schmelze in salzsäurehaltigem Alkohol, fällt dunkle Harzmassen durch Wasser aus, übersättigt die abgegossene Flüssigkeit mit Aetznatron, nimmt in Aether auf und läfst dessen Verdunstungsrückstand mehrere Tage hindurch stehen. Es krystallisirt alsdann ein Theil des m-Nitro-α-phenyl-β-methylchinolins aus, der nach dem Anrühren der Masse mit etwas Aether abgesaugt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus dem ätherischen Filtrate liefs sich durch Verdunsten, Ansäuern mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Abgiefsen von der Harzfällung, Zusatz von essigsaurem Natrium und Waschen der Fällung mit wenig Aether noch mehr von der rohen Base gewinnen. Zur völligen Reinigung nimmt man am besten die obigen aus Alkohol erhaltenen Krystalle in Benzol auf, fällt Verunreinigungen durch vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther aus, giefst ab, verjagt die Lösungsmittel und krystallisirt nochmals aus heifsem Alkohol um. Es resultirt derart die Base in kleinen, bei 145° schmelzenden, leicht in heifsem Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn löslichen Blättchen. Das *Chlorhydrat* erscheint aus heifser, verdünnter Salzsäure in concentrisch gruppirten, kurzen Prismen. Mit Wasser zersetzt es sich sofort. Heifser Alkohol nimmt es leicht auf. Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, fällt aus heifser, salzsaurer, verdünnt-alkoholischer Flüssigkeit beim Erkalten in langen Nadeln aus. Zinn und concentrirte Salzsäure führen beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Base sehr leicht in *m-Monoamido-α-phenyl-β-methylchinolin*, $C_{16}H_{14}N_2$, über. Nach der Abschei-

dung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und dem Einengen des Filtrates krystallisirt das Chlorhydrat der Amidobase in röthlichen, glänzenden Prismen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifser, verdünnter Salzsäure völlig rein sind. Zur Abscheidung der Base versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, nimmt die harzartig ausfallende Base in Aether auf und bringt dessen Verdunstungsrückstand mit einem Kryställchen von α-Phenyl-β-methylchinolin zusammen, wodurch er zum Erstarren gebracht wird. Durch Umkrystallisiren der Base aus heifsem, verdünntem Alkohol resultiren bei 115° schmelzende, sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether lösliche Prismen. Die Base ist zweisäurig. Die neutralen *Salze* sind farblos, die basischen gelb gefärbt, ohne ein Färbevermögen aufzuweisen. Das *neutrale Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl . 2H_2O$, bildet gelbliche, glänzende, in Wasser mit gelber Farbe leicht, in kalter, verdünnter Salzsäure schwer lösliche Prismen. Es giebt bei 100° das Wasser ab, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 . 2H_2O$, fällt aus einer mit Eiswasser gekühlten salzsauren Lösung der Base auf Platinchloridzusatz als amorpher Niederschlag aus, der in mehreren Stunden in rautenförmige, orangefarbige Täfelchen übergeht. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Versetzt man dagegen eine heifse, verdünnte Lösung der salzsauren Amidobase mit Platinchlorid, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, der sich beim Stehen in concentrisch verwachsene, hellgelbe Blättchen verwandelt. Diese stellen das wasserfreie Chloroplatinat vor. Das m-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin ist mit *Flavanilin isomer*. Das erstere läfst sich unterschiedlich vom letzteren leicht reduciren; jedoch ist das Reactionsproduct schwer rein darzustellen, indem dasselbe, ebenso wie die Salze und das Jodmethylat, sich nicht krystallisirt erhalten liefs. Alle diese Körper bildeten gelbe, syrupöse Massen. Zur Ausführung der Reduction wurde das m-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbade mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Man entfernt darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat bis zur Syrups-

consistenz. Der Rückstand krystallisirte ebensowenig wie derjenige einer Aetherlösung der freien Hydrobase — *m-Monoamido-α-phe-yl-β-methylhydrochinolin.* Die Base reducirt ammoniakalische ilberlösung und erzeugt mit Platinchlorid sowie mit Chromsäure ofort dunkle, amorphe Niederschläge. Durch Erhitzen der Base it Acetanhydrid, Zersetzung des Ueberschusses an letzterem urch Kochen mit Wasser und Stehenlassen ergab sich das an-ngs ölig ausgeschiedene *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$, der ydrobase in krystallinischer Form. Aus heifsem Alkohol er-chien dasselbe in farblosen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 78°. Säuren lösen es nicht auf.

O. Fischer's Abhandlung [1]) über das *Flavanilin* ist in orm eines Autoreferates auch in ein anderes Journal [2]) über-egangen. Nachzutragen ist Folgendes. Während das Flavani-in gegen Zinn oder Zink und Salzsäure beständig ist, wird es, benso wie *Flavenol* [2]) und *Flavolin* [2]), durch Natrium und Alko-ol reducirt. Flavanilin liefert dabei eine *Base*, deren Salze arblos sind, Flavolin eine anscheinend flüssige *Base*, deren Chlor-ydrat sehr leicht löslich ist, aus concentrirter Lösung in farb-losen, warzenförmigen Krystallen erscheint und mit salpetrig-saurem Natrium in wässeriger Lösung ein krystallisirbares Nitrosoamin liefert.

O. Fischer und A. Fränkel [3]) machten eine Notiz über *Diphenylchinolylmethan.* 1 Thl. schwefelsaures Amidotriphenyl-methan wurde mit 4 Thln. Glycerin, 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Nitrobenzol bis zum Beginn der Reac-tion erhitzt, sodann letztere ohne weitere Wärmezufuhr verlaufen lassen, schliefslich das Ganze eine Stunde lang gekocht. Durch Behandlung der mit Wasser verdünnten Masse mit Wasserdampf, Versetzen des Rückstandes mit Alkali, Ausziehen mit Aether, Ent-färben des Extractes durch Knochenkohle und Verdunstenlassen desselben resultirte das Diphenylchinolylmethan, $C_{22}H_{17}N$, neben etwas Amidotriphenylmethan. Nachdem das letztere durch sal-etrige Säure u. s. w. in Oxytriphenylmethan übergeführt worden

---

1) JB. f. 1885, 1013. — 2) Ber. 1886, 1036. — 3) Ber. 1886, 749.

war, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit das reine Diphenylchinolylmethan extrahirt. Dieses erschei Ligroïn oder Alkohol in schönen, farblosen, prismatische stallen vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, welche sich le Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol, schwerer in Petr äther lösen. Die Verbindung hat deutlich basische Eigensc Das *Sulfat* und *Chlorhydrat* sind in Wasser schwer löslic krystallisiren schön. Das *Chloroplatinat* bildet schöne, gel Blättchen mit einem Platingehalte von 19,58 Proc. nach Trocknen bei 100°.

H. Weidel und H. Strache[1]) bestimmten die Consti des *α-Dichinolins*, welches Weidel[2]) durch Einwirkun Natrium auf Chinolin gewonnen hatte. Es gelang jetzt, (tionsproducte jenes Dichinolins zu erhalten, welche dessen stitution festzustellen erlauben. — Den früher von Weid α-Dichinolin bezeichneten Körper nennen Dieselben, um wechselungen mit den anderweitigen, ähnlich zusammenges Verbindungen, $C_{18}H_{12}N_2$[3]), welche ebenfalls als α-Dichi bezeichnet worden sind, zu vermeiden, von jetzt ab (Py_α- *Dichinolyl*. Sie theilen die bis jetzt bekannten, vom Ch sich ableitenden *Verbindungen*, $C_{18}H_{12}N_2$, in drei grofse Gr vom resp. Habitus: $(-C_6H_3{=}C_3H_3N)_2$, $C_6H_4{=}NC_3H_2{-}C_6H_3{=}$ und $(-C_3H_2N{=}C_6H_4)_2$ ein. Zur ersten Gruppe gehören unb das sogenannte *α-Dichinolin*[3]) aus Benzidin und aus Azob ferner das *δ-Dichinolyl*[4]) oder (B_2-B_4-)*Dichinolyl* von O. W. Fi aus Diphenylin, und wahrscheinlich auch das *β-Dichinoli* *β-Dichinolylin*[5]) von Graham und Japp, Zimmerman Müller, Weidel, Fischer und van Loo und von Osterr und Henrichsen. Repräsentanten der zweiten Gruppe si *α-(Py)-m-(B)-Dichinolyline* von W. v. Miller und F. kelin[6]). Zur dritten Gruppe gehört das früher von Wei als *α-Dichinolin* bezeichnete (Py_α-Py_α)-*Dichinolyl*, wie a

[1]) Monatsh. Chem. 7, 280. — [2]) JB. f. 1881, 922. — [3]) JB. f. 1884, f. 1885, 1015. — [4]) JB. f. 1885, 1021. — [5]) JB. f. 1881, 920, 923; 1380 f. — [6]) JB. f. 1885, 1015. — [7]) JB. f. 1881, 922.

olgenden Untersuchungen erhellt. — Die Oxydation des Pyα)-Dichinolyls läfst sich nur unter Einhaltung ganz be- rer Bedingungen erreichen. Bei derselben entstehen regel- g eine als *Kyklothraustinsäure* bezeichnete Säure, $C_{17}H_{12}N_2O_3$, ldinsäure, $C_{10}H_7NO_2$, *α-Oxyisocinchomeronsäure*, $C_7H_5NO_5$, 62 f.) und Anthranilsäure. Die Operation wurde in folgender e ausgeführt: Man fügt zu einer Auflösung von 10 g des nolins in 500 ccm heifsem Eisessig portionenweise eine nde Lösung von 65 g übermangansaurem Kalium in 1 Liter er, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit einer gröfseren e kalten Wassers nach. Im Niederschlage der Manganoxyde die Gesammtmenge der *Kyklothraustinsäure* enthalten. Zur gewinnung der letzteren vertheilt man den Niederschlag in m Wasser, bringt die Manganoxyde durch Einleiten von efliger Säure in Lösung, nimmt den Rückstand in verdünnter, r Kalilauge auf, filtrirt von etwas Dichinolin ab und ver- nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur ach sauren Reaction. Die hierdurch abgeschiedene Säure e wiederholt aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Sie bildete e, wollige, bei 252° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die von heifsem oder kaltem Wasser und verdünnten Säuren, r von heifsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und , leicht von heifsem Eisessig aufgenommen werden. Aus Auflösung in heifser Salzsäure fällt das *Chlorhydrat* als fein allinische, lebhaft gelbe Substanz aus, welche durch Wasser gt wird. Beim Erhitzen der Kyklothraustinsäure über ihren elzpunkt hinaus verflüchtigt sich ein kleiner Theil der- n, während der gröfsere total zersetzt wird. Das *Calcium-* $(C_{17}H_{11}N_2O_3)_2Ca . 4 H_2O$, erscheint aus heifsem Wasser, in em es ziemlich leicht löslich ist, in langen, feinen, schwach enden, verfilzten Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei verlieren. Das dem vorigen Salze ähnelnde *Baryumsalz*, $_{11}N_2O_3)_2Ba$, enthält gleichfalls Krystallwasser. In warmem nhydrid löst sich die Kyklothraustinsäure leicht auf; beim ten scheidet sich sodann *Kyklothraustinsäureanhydrid*, $_{0}N_2O_2$, in langen, farblosen, bei 196° (uncorr.) schmelzenden

Nadeln aus. Das (lactonartige) Anhydrid löst sich ziemlich le in Xylol, Benzol, Chloroform u. s. w., dagegen äufserst schwer kochender, concentrirter Kalilauge, und zwar unter Rückbild der Säure. Bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure übermangansaurem Kalium in essigsaurer Lösung, in der b Dichinolin befolgten Weise, entstanden Chinaldinsäure, α-Oxy cinchomeronsäure und Anthranilsäure. Wird dagegen eine Lös jener Säure in verdünnter Kalilauge mit Kaliumpermanganat kocht, so erfolgt nur eine sehr träge Reaction. Setzt man Kochen fort, bis eine filtrirte Probe durch verdünnte Salzsä nicht mehr gefällt wird, so ergiebt sich aus dem eingedampft farblosen Filtrate durch Concentriren, Neutralisiren mit Salpet säure, Fällen mit salpetersaurem Silber, Zerlegen des weifs *Silbersalzes* mit heifser, verdünnter Salzsäure, Ausziehen des u gelösten Rückstandes mit heifsem, salpetersäurehaltigem Wass Einengen und Erkaltenlassen eine neue Säure, $C_{15}H_{10}N_2O$ welche Dieselben *Pyridanthrilsäure* nennen, in weifsen, pe mutterglänzenden, feinen, wasserfreien Blättchen. Die wiederh aus angesäuertem Wasser umkrystallisirte Säure schmolz b 265 bis 266° (uncorr.) unter Zersetzung, nachdem sie si schon bei 235° gelblich gefärbt hatte. Sie löst sich schwer selbst siedendem Wasser. Bei der Destillation ihres *Calci salzes* entsteht eine ähnlich wie Anilin riechende, gelbe, öli Base. Bei mehrtägigem Kochen der Pyridanthrilsäure in alka scher, verdünnter Lösung mit übermangansaurem Kalium en stehen *Isocinchomeronsäure* (Schmelzpunkt 236 bis 237°) u Anthranilsäure. Auch wenn die *Kyklothraustinsäure* dir mehrere Tage mit einem grofsen Ueberschusse von übermang saurem Kalium gekocht wird, entsteht Isocinchomeronsäure (α'- Pyridindicarbonsäure). Als das bei der obigen Oxydation des (Py Py_a)-Dichinolins sich ergebende Filtrat vom Niederschlage d Manganoxyde, nebst den Waschwässern, im Kohlensäurestro abdestillirt wurde, schied sich fortdauernd eine krystallinisch Substanz ab, welche man von Zeit zu Zeit nach dem Erkalt abfiltrirt. Die braunrothe Ausscheidung stellt die *α-Oxy cinchomeronsäure*, $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$, vor. Sie wurde aus w

em Wasser und dann aus verdünnter Salzsäure umkrystal-, wonach sie kleine, harte, glasglänzende, nahezu würfel-ige Körner bildete, die anscheinend dem rhombischen Systeme hörten. Die Säure färbt sich bei 280° braun und schmilzt 287 bis 289° unter Aufschäumen. Sie unterscheidet sich in n Punkten wesentlich von den beiden anderen bekannten *pyridindicarbonsäuren*, $C_7H_5NO_5$: Ammonchelidonsäure [1]) und xychinolinsäure aus Chinolinsäure [2]), wie Dieselben durch tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der drei en erläutern. Mit der α-Oxyisocinchomeronsäure giebt nchlorid keine, Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung. Das *rale Silbersalz*, $C_7H_3Ag_2NO_5$, scheidet sich aus einer mit rnitrat versetzten, verdünnten, wässerigen Lösung der Säure ängerem Stehen in farblosen, lichtbeständigen, wasserfreien eln aus, die in siedendem Wasser kaum löslich sind. Das *rale Baryumsalz*, $C_7H_3BaNO_5$, erscheint aus einer mit Chlor-um versetzten Lösung der Säure in feinen, seideglänzenden, ien, kaum in Wasser löslichen Nadeln. Beim Erhitzen mit ser auf 250° verändert sich die Säure nicht. Wird dieselbe gen mit Eisessig, dem etwa 2 Proc. Acetanhydrid zugesetzt len sind, in geschlossenem Rohre drei bis vier Stunden auf u 210° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine neue *pyridinmonocarbonsäure*, $C_6H_5NO_3$, welche Dieselben als *α-Oxy-inisäure* bezeichnen. Zur Reingewinnung der letzteren wird Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Thier-e entfärbt und langsam verdunsten lassen. Man erhält derart α-Oxynicotinsäure in weifsen, sehr feinen, stark glänzenden, erfreien Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem, leichter in em Wasser lösen. Eisenchlorid erzeugt keine, Eisenvitriol schwach gelbliche Färbung. Die Säure schmilzt bei 256° orr.) unzersetzt. In höherer Temperatur zersetzt sie sich. der wässerigen, neutralen, mit salpetersaurem Silber ver-en Lösung des Ammoniumsalzes scheidet sich bei längerem n in weifsen, feinen, seideglänzenden, lichtbeständigen,

---

JB. f. 1883, 1101; f. 1884, 641. — [2]) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641.

wasserfreien Nadeln das *Silbersalz*, $C_6H_4AgNO_3$, ab. Eine beigefügte Tabelle zeigt die Unterschiede in den Eigenschaften dieser Säure und der vier übrigen bekannten Oxypyridinmonocarbonsäuren. Bei vorsichtigem Erhitzen der α-Oxynicotinsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus liefert dieselbe Kohlensäure und das *α-Oxypyridin*, C_5H_5NO (Schmelzpunkt 107° [1]). — Nach diesen Befunden enthält die neue Oxypyridinmonocarbonsäure und die obige Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der α-Stellung. Die neue Oxypyridinmonocarbonsäure enthält ferner das Carboxyl in der β- (m-) Stellung. Sie ist als α-Oxynicotinsäure und die aus α-Oxychinolinsäure [2]) entstehende Oxynicotinsäure, welche ebenfalls das Hydroxyl in der α-Stelle enthält [3]), als *α'-Oxynicotinsäure* zu bezeichnen. Während die α-Oxychinolinsäure, die α'-Oxynicotinsäure und das α-Oxypyridin die resp. Formeln $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=C(CO_2H)-C(CO_2H)=]$, $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=C(CO_2H)-CH=]$ und $N\equiv[-C(OH)=CH-CH=CH-CH=]$ besitzen, kommen der *α-Oxyisocinchomeronsäure* und der *α-Oxynicotinsäure* beziehungsweise die Formeln $N\equiv[-C(CO_2H)=CH-CH=C(CO_2H)-C(OH)=]$ und $N\equiv[-CH=CH-CH=C(CO_2H)-C(OH)=]$ zu. — Aus 70 g $(Py_\alpha\text{-}Py_\alpha)$-Dichinolin wurden bei obigem Oxydationsverfahren 15 g α-Oxyisocinchomeronsäure, 11 g Kyklothraustinsäure, 8 g Chinaldinsäure und 7 g Anthranilsäure gewonnen. — Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen stellen Dieselben noch die folgenden Constitutionsformeln auf. *$(Py_\alpha\text{-}Py_\alpha)$-Dichinolyl* $= (C_6H_4=[-N=C-CH=CH-])_2$, *Kyklothraustinsäure* $= C_6H_4=[-N=C-CH=CH-], C(OH)=N-C_6H_4(CO_2H)$ und *Pyridanthrilsäure* $= N\equiv[-C=CH-CH=C(CO_2H)-C(CO_2H)=], C(OH)=N-C_6H_4(CO_2H)$.
Aus diesen Körpern können bei weiterer Oxydation Chinaldinsäure, Anthranilsäure und Isocinchomeronsäure hervorgehen. — Bei der Oxydation jenes Dichinolins in alkalischer Flüssigkeit entstehen Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die *Pyridanthrilsäure*, erstere beiden in überwiegender Menge.

---

[1]) JB. f. 1884, 642. — [2]) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641. — [3]) JB. f. 1884, 641.

Nach H. Weidel und G. Gläser[1]) entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf das früher von Weidel[2]) als *α-Dichinolin* bezeichnete *(Pyα-Pyα)-Dichinolyl*[3]) aus Chinolin und Natrium nicht, wie Weidel[4]) angab, nur eine einzige Disulfosäure, sondern es werden zwei *Disulfosäuren* und eine *Monosulfosäure* gebildet. Die Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäurehydrat und -anhydrid beeinflussen die relativen Quantitäten der entstehenden *Dichinolylsulfosäuren.* — Läfst man ein Gemisch aus 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Anhydrid einwirken, so entsteht vorwiegend die *Dichinolyl(-α-)monosulfosäure* neben geringen Mengen der beiden Disulfosäuren. Man erhitzt 100 g Dichinolyl mit 350 g des Säuregemisches so lange (18 bis 20 Stunden) auf 180 bis 190°, bis eine Probe mit Wasser eine starke Fällung giebt, die sich in heifser Ammoniakflüssigkeit vollständig auflöst. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Gemische aus 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Anhydrid, so entsteht als Hauptproduct *Dichinolyl-α-disulfosäure*, neben geringen Mengen der *β*-Disulfosäure und der Monosulfosäure. Die *Dichinolyl-β-disulfosäure* genannte Säure entsteht in um so gröfserer Menge, je mehr Schwefelsäureanhydrid im Verhältnifse zum Hydrat angewandt wird. Man erhitzt das Dichinolyl mit einem Gemische aus gleichen Theilen Anhydrid und Hydrat in geschlossenen Röhren auf 180 bis 190°. — Zur Trennung und Reingewinnung der in der einen oder der anderen Weise erzeugten Sulfosäuren giefst man nach dem Erkalten in viel Wasser und saugt nach vier- bis fünfstündigem Stehen das ausgeschiedene, krystallinische Product vermittelst der Luftpumpe ab. Die nach dem Waschen mit Wasser selbst in siedendem Wasser kaum lösliche Ausscheidung enthält die Hauptmenge der Mono- und der α-Disulfosäure. Man nimmt sie in verdünntem Ammoniak auf, setzt in der Siedehitze so lange Barytwasser hinzu, bis sämmtliche anhaftende Schwefelsäure entfernt ist, fällt aus dem Filtrate den

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 308. — [2]) JB. f. 1881, 922. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) JB. f. 1881, 923.

Barytüberschufs mit Kohlensäure, verjagt das Ammoniak durch Eindampfen, verdünnt wieder mit heifsem Wasser und fällt in der Siedehitze mit neutralem, essigsaurem Blei aus. Der ziemlich schwer lösliche Niederschlag enthält die Monosulfosäure. Aus dem Filtrate fällt basisch essigsaures Blei die α-Disulfosäure. Endlich wird durch Zusatz von Ammoniak die β-Disulfosäure abgeschieden. Da aber diese Trennung noch keine vollständige ist, so werden die drei Bleifällungen nach dem Waschen mit Wasser durch kohlensaures Ammonium zerlegt, aus dem Filtrate nach Verjagen des überschüssigen kohlensauren Ammoniums die Niederschläge von Neuem erzeugt und diese Operationen erforderlichen Falles ein drittes und viertes Mal wiederholt. Die mit neutralem und basisch essigsaurem Blei erzielten Niederschläge werden schliefslich mit kohlensaurem Ammonium zerlegt, während man das Bleisalz der β-Disulfosäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Mutterlauge von den durch Eingiefsen des Einwirkungsproductes von Schwefelsäurehydrat und -anhydrid auf Dichinolin in Wasser ausgefällten Sulfosäuren enthält geringe Mengen der Mono- und der α-Disulfosäure, dagegen die Hauptmenge der β-Disulfosäure. Man verdünnt die Flüssigkeit stark mit Wasser, fällt in der Siedehitze die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Barytwasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, scheidet den Rest der letzteren wieder durch Baryt aus, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure und verfährt weiter wie oben zur Erzielung und Reinigung der Bleifällungen u. s. w. — Die *α-(Py$_α$-Py$_α$-) Dichinolyl-α-monosulfosäure*, $C_{18}H_{11}N_2(SO_3H)$, bildet eine weifse, krystallinische, matte, selbst in siedendem Wasser fast unlösliche Masse. Sie wurde aus ihrem obigen Ammoniumsalze durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Concentrirte Säuren (Salz- und Essigsäure) nehmen sie auf; leicht ist sie aber nur in heifser, concentrirter Schwefelsäure löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{11}N_2(SO_3K) . 2 H_2O$, krystallisirt aus 80 procentigem Alkohol bei längerem Stehen in feinen, weifsen Nadeln. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und wird daraus durch concentrirte Kalilauge abgeschieden. Eine wässerige Lösung des Salzes giebt mit neutralem, essigsaurem Blei, salpetersaurem

Silber und schwefelsaurem Kupfer deutlich krystallinische Niederschläge. Das hellgelblichgrüne *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{11}N_2SO_3)Cu \cdot 2H_2O$, ist in kaltem Wasser kaum löslich. — Wenn man eine Lösung des obigen Kaliumsalzes mit der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumhydrat verdampft und dann allmählich stärker erhitzt, so beginnt bei etwa 160° eine röthlichgelbe Färbung, die später zunimmt und bei etwa 200° in ein intensives Gelb umschlägt. Man erhitzt nun (vier bis fünf Stunden) weiter auf 200 bis 220°, bis die wässerige Lösung einer Probe des Productes bei genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweifsen Niederschlag giebt, der nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist, während das Filtrat durch Ansäuern mit Schwefelsäure nicht gefällt werden darf und dabei reichlich schweflige Säure entwickeln mufs. Das Reactionsproduct wird in viel siedendem Wasser gelöst, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, der dabei ausfallende Niederschlag nach dem Waschen in verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumhydrat gelöst, die gelblichrothe Lösung stark eingedampft und unter dem Exsiccator erkalten lassen. Danach scheidet sich in schön glänzenden Blättchen eine *Kaliumverbindung* des *α-(Py$_α$-Py$_α$-) Monooxydichinolyls* aus, welche abzusaugen ist. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich, z. B. schon durch Wasser, leichter noch durch Kohlensäure. Vertheilt man es in heifsem Wasser und leitet Kohlensäure ein, so fällt freies *α-(Py$_α$-Py$_α$-) Monooxydichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2O$, aus, welches aus heifsem Xylol in gelblichweifsen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese sind nach Brezina monoklin. Die Formen waren: (010) und (110); die Winkel (010) : (110) = 41° 53′ und (110) : (1$\bar{1}$0) = 96° 12′. Das Oxydichinolyl löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform selbst in der Siedehitze, leicht in Eisessig und concentrirten Mineralsäuren. Es schmilzt bei 208° (uncorr.) und zersetzt sich beim Destilliren zum Theil. Mit Basen und Säuren verbindet sich der Körper. Mit Metallchloriden liefert er Doppelverbindungen. Die *Kaliumverbindung*, $C_{18}H_{11}N_2OK \cdot H_2O$, scheidet sich aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen von Oxydichinolyl und Kaliumhydrat

bei langsamem Verdunsten aus. Sie bildet stark glänzende, scheinend monokline, gelbrothe Blättchen, die sich leicht Wasser lösen und durch Wasser zersetzt werden. Die *Blei bindung*, $(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$, scheidet sich aus einer heifsen a holischen Lösung des Oxydichinolyls auf Zusatz einer a holischen Lösung von nicht zu viel neutralem, essigsaurem beim Stehen in gelinder Wärme in kleinen, schwach glänzen wasserfreien, mikroskopischen Blättchen aus. Erhitzt man Oxydichinolyl mit Acetanhydrid und geschmolzenem, essigsa Natrium, so entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{11}N_2(OC_2H$ welches bei Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Nach dem krystallisiren aus Essigäther und absolutem Alkohol bildet Körper weifse, in Wasser nicht, in Aether schwer, in sieden Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol leicht liche Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° (uncorr.). Der ist nicht unzersetzt flüchtig. Säuren wie Alkalien zerlegen d Acetylderivat schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Co nenten. Das Oxydichinolyl addirt nur 1 Mol. Jodmethyl. — *(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyl-α-disulfosäure*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, ist i tisch mit der früher von Weidel[1]) beschriebenen α-Dichin disulfosäure. Sie bildet sehr feine, weifse, schwer in ka etwas leichter in heifsem Wasser lösliche Nadeln. Das *Kali salz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 . 5 H_2O$, erscheint aus 50 procentigem A hol in weifsen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Es löst leicht in Wasser und 50 procentigem, kaum in absolutem 80 procentigem Alkohol. Das *Kupfersalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3)_2Cu . 6$ erscheint aus verdünnter, siedender, wässeriger Lösung in bläulichgrünen, matten, mikroskopischen Kryställchen. Es löst spurenweise in Wasser. Wenn das Kaliumsalz mit 8 Thln. Aet (fünf bis sechs Stunden) auf 220° erhitzt wird, bis eine in W gelöste Probe beim Einleiten von Kohlensäure eine starke scheidung einer gelblichweifsen, krystallinischen Substanz das eingedampfte Filtrat von letzterer beim Ansäuern Fällung mehr giebt, so entsteht ein *α-Dioxy-(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-)di*

---

1) JB. f. 1881, 923 (α-Dichinolindisulfosäure).

lyl, $C_{18}H_{12}N_2O_2$. Zur Isolirung des letzteren löst man in viel Wasser, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, suspendirt den gewaschenen Niederschlag in heifsem Wasser, bringt ihn durch Kalilauge in Lösung und sättigt das Filtrat in der Siedehitze mit Kohlensäure. Das Lösen in verdünnter Kalilauge u. s. w. wird so lange wiederholt, bis das Filtrat vom Dioxyderivat farblos ist. Das zum Schlusse aus siedendem Xylol umkrystallisirte Product stellt kleine, fast farblose, schwach glänzende, bei 239° (uncorr.) schmelzende Kryställchen vor. Es löst sich kaum in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, leicht in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verflüchtigt sich ein Theil der Substanz unzersetzt unter Verbreitung eines jasminartigen Geruches. Die Verbindungen mit Säuren und Basen sind leicht zersetzlich. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{12}N_2O_2 . 2HCl$, scheidet sich aus einer Lösung des α-Dioxydichinolyls in siedender, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in kleinen, zarten, hellgelben Nadeln aus, die durch Wasser und theilweise beim Erhitzen zerlegt werden. Das Salz schwärzt sich bei 285° und schmilzt bei 290 bis 292°. Wird das Dioxyderivat in siedendem Wasser vertheilt und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht, so scheidet sich beim Erkalten ein zweites *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{22}N_2O_2 . HCl$, in feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln aus. Eisenchlorid erzeugt eine schmutziggrüne Färbung. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2O_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet kleine, sehr zersetzliche, röthlichgelbe Blättchen, welche sich aus der Lösung des Dioxydichinolyls in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid ausscheiden. Mit Acetanhydrid liefert das α-Dioxydichinolyl ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$, welches farblose, bei 169 bis 170° (uncorr.) schmelzende, glänzende Körner bildet, sich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen auflöst. Der nicht unzersetzt flüchtige Körper wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt. Ein aus einem Gemische von Aceton und Alkohol oder Aetheralkohol bei niedriger Temperatur auskrystallisirtes Präparat des Körpers erwies sich nach Březina als rhomboëdrisch. ξ war = 104°

26,3'. Die beobachteten Formen waren (100) und (10$\bar{1}$) Winkel (100) : (010) = 70° 38,7' und (100) : (10$\bar{1}$) = 54° 43. Die in Wasser leicht lösliche *(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyl-β-disulfo*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, kuge Drusen, welche aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind. *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2$, erscheint aus 95 procentigem hol als weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches sehr l in Wasser löslich ist. Das gleichfalls in Wasser leicht lös *Kupfersalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3)_2Cu$, wird durch Alkohol aus wässerigen Lösung als amorpher, hellbläulichgrüner Nieders abgeschieden. Das aus dieser β-Disulfosäure analog wie für das α-Dioxyderivat angegeben wurde, aber bei 210° gestellte *β-Dioxy-(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) dichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2O_2$, erschein siedendem Alkohol in feinen, wolligen, matten Nadeln. Es lös sich schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer selbst in der Hitze in Aether, Benzol, Xylol und Chloroform, leicht in Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien. Der nur theilweise unzersetzt flüchtige Körper schmilzt oberhalb 305°. Er giebt mit Säuren und Alkalien Verbindungen. Das mit Hülfe von Acetanhydrid dargestellte *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus heifsem Essigäther in glänzenden, farblosen, anscheinend rhombischen, bei 216° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in kochendem Essigäther, ferner auch in Alkohol und, schwieriger, in Aether lösen. — Durch Destillation des *α-Dioxy-*, des *β-Dioxy-* und des *α-Monooxydichinolyls* mit Zinkstaub entstand in allen Fällen wieder (Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyl. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 280° geht die *α-Disulfosäure* fast vollständig in die β-Disulfosäure über. — Dieselben fassen die α-Disulfosäure als *(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyldi-o-sulfosäure* und die β-Disulfosäure als *(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyldi-p-sulfosäure* auf. — Um das *(Py$_\alpha$-Py$_\alpha$-) Dichinolyl* in besserer Ausbeute (30 bis 40 Proc. vom Chinolin) als früher [1]) zu gewinnen, trugen Dieselben in 1 kg trockenes Chinolin 80 g Natrium ein, erhitzten fünf bis sechs Stunden lang nur im Wasserbade und darauf während weiterer

---

[1]) Weidel, JB. f. 1881, 922.

Stunden ganz allmählich bis schliefslich auf 160°. Der durch ten entstehende Brei wurde mit Aether aufgeweicht, auf groben Siebe gesammelt, mit Aether gewaschen, getrocknet unmehr mit Wasser gewaschen. Es resultirte rohes Dichino- ie ätherische Mutterlauge ergab durch Verdunsten ein Gemisch Chinolin, *Tetrahydrochinolin*, Dichinolyl und anderen noch finirten Producten. Zur Abscheidung des Dichinolyls wurde Gemisch destillirt, bis die Temperatur auf 310° stieg, und der kstand erkalten lassen, wobei nach Aetherzusatz das Dichino- uskrystallisirte. Das Filtrat lieferte etwa 250 g eines gelb- en *Harzes*. Zur Reinigung wurde das obige rohe Dichinolyl Alkohol umkrystallisirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst nach Zusatz von heifsem Wasser mit wenig Chromsäure be- delt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich auf Zusatz er concentrirten Lösung von Chromsäure das schwer lösliche *romat* des Dichinolyls krystallinisch ab. Dasselbe giebt durch legung mit Sodalösung das Dichinolyl, welches noch zweimal Alkohol umzukrystallisiren ist. Aus dem bis 310° über- angenen Theile des ätherischen Filtrates von der ersten Aus- eidung des rohen Dichinolyls wurden durch systematische, tionirte Destillation das Chinolin und das Tetrahydrochinolin eschieden. Wegen der Bildung des letzteren Körpers ist an- ehmen, dafs das Dichinolyl bei dieser Methode im Sinne der ichung $5 C_9H_7N = 2 C_{18}H_{12}N_2 + C_9H_{11}N$ entstehe. — Das *-Py_α-) Dichinolyl* liefert mit dem *Tetrahydrochinolin* eine nsiv gelbe *Doppelverbindung* (*Tetrahydrochinolin-Dichinolyl*), n Reingewinnung wegen der grofsen Zersetzlichkeit des pers Schwierigkeiten darbietet. Der Schmelzpunkt lag chen 120 und 142°. Salzsäure färbt den Körper unter Zer- ung roth.

O. Fischer und H. van Loo[1]) berichteten in einer „Ueber eigenthümliche Bildungsweise des *β-Dichinolylins*“ [2]) über- iebenen Abhandlung über weitere Derivate dieses Körpers. Vird die Base mit überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer

[1]) Ber. 1886, 2471. — [2]) JB. f. 1884, 1381.

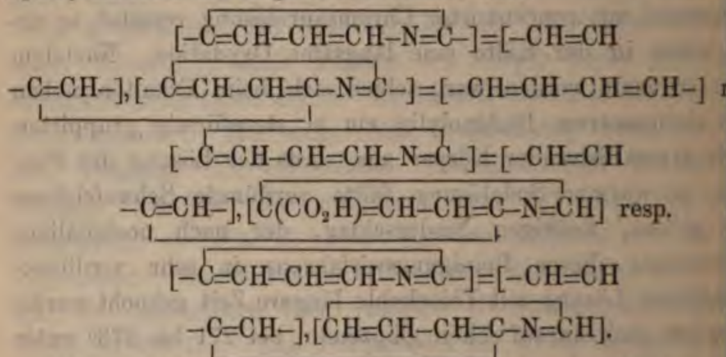
Lösung mehrere Stunden unter Druck auf 90 bis 100° so scheidet sich beim Erkalten *β-Dichinolylinjodäthylat*, C . C_2H_5J, in schönen, rubinrothen Krystallen als Haupt aus. Aufserdem finden sich noch in sehr geringer Menge grüne, weiche Nädelchen vor. Zur Reinigung des rothen K verjagt man Jodäthyl und Alkohol und zieht mit heifsem form aus, welches die grüne Substanz aufnimmt. Das Jod ist sehr wenig beständig und liefert beim Kochen mit oder Wasser wieder die ursprüngliche Base. Ein *Dijod* liefs sich nicht erhalten. — Eine kalte Chloroformlösun β-Dichinolylin giebt mit einer Lösung von Brom in Chlo sofort einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der Soda in gelbliche, bei 192° schmelzende Nädelchen verw wird. Schweflige Säure entfärbt den Körper unter Bildu schwefelsaurem Dichinolylin. Es handelt sich also um ein *additonsproduct.* Der obige rothe Niederschlag erwies sic dem Waschen mit Chloroform, Absaugen und Trockn Vacuum über Kalk als nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2 . Br_4$ mengesetzt. — Beim Erhitzen des Dichinolylins mit 10 rauchender Schwefelsäure auf 180°, bis sich eine klar in Natronlauge löst, entsteht *β-Dichinolylindisul* $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Das *Baryumsalz* der letzteren bildet concentrisch gruppirte Nädelchen. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{10}N_2$(. $3H_2O$, stellt sehr schöne, weifse, glänzende Prismen vor es aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt wird. Die Säu sich sehr leicht in Wasser und wird aus der concen Lösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether in gel Flocken gefällt. — Ueber die bei der Oxydation des β-D lylins in Eisessiglösung mit Chromsäure erhaltene *ana-Ch monocarbonsäure* [1]) tragen Dieselben Folgendes nach: Die wurde jetzt durch Krystallisiren aus Wasser völlig farbl halten und schmolz alsdann schon bei 248 bis 249°. Den g Schmelzpunkt zeigte die aus dem Chlorhydrate wieder abg dene Säure. Das *salzsaure Salz* resultirt bei raschem Kr

[1]) JB. f. 1884, 1381.

iren in sternförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung in schmalen, sehr schönen, flachen Prismen. Das *Chloroplatinat* (a. a. O.) ergiebt sich aus verdünnter, warmer Lösung in kreuzförmig vereinigten Krystallen oder kurzen, dicken, gelben Prismen, die wasserfrei sind. Die Säure scheint mit der von Skraup und Brunner[1]) aus m-Toluchinolin erhaltenen Chinolincarbonsäure identisch zu sein. Letztere wäre nach ihrer Bildungsweise, und somit auch die früher ana-Chinolincarbonsäure genannte Säure, als *m-Chinolinmonocarbonsäure*, und die seither mit letzterem Namen belegte Säure vom Schmelzpunkt über 357° als *ana-Chinolinmonocarbonsäure* zu bezeichnen. — Wird β-Dichinolylin in Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Thl. Wasser, gelöst und tropfenweise mit concentrirter Chromsäurelösung versetzt, so erfolgt schon in der Kälte eine langsame Oxydation. Nachdem später erwärmt worden war, schied sich beim Erkalten neben etwas chromsaurem Dichinolylin ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper aus. Aus der Lösung des Productes in warmer Sodalösung fällte verdünnte Schwefelsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, der nach nochmaliger Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens in sehr verdünnt-alkoholischer Lösung mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Es ergaben sich darauf schön glänzende, bei 271 bis 273° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von *Pyridylchinolinmonocarbonsäure*, $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Diese löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist einerseits eine einbasische Säure, andererseits auch eine Base und löst sich selbst in verdünnter Salzsäure leicht auf. Das Verhalten des neutralen Ammoniumsalzes gegen Metallsalzlösungen wurde untersucht. Das aus der verdünnten Lösung jenes Salzes durch Silbernitrat ausgefällte, schwach gelbe, voluminöse *Silbersalz*, $C_{15}H_9N_2O_2Ag$, ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, wird aber bei langem Kochen mit Wasser krystallinisch. Es ist ziemlich lichtbeständig. Wird dasselbe für sich erhitzt, so geht ein rasch erstarrendes Oel über, welches *Pyridylchinolin*, $C_{14}H_{10}N_2$, ist. Zur Reinigung destillirt

[1]) Dieser JB. S 897, 900, 901.

man dasselbe mit Wasserdampf, löst das Uebergehende in Salzsä und versetzt mit Platinchlorid. Dabei scheidet sich in gerin Menge das fast unlösliche Platindoppelsalz eines Nebenprodu aus. Das Filtrat enthält das in röthlichgelben, federartig gr pirten Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{10}N_2 . H$ $. PtCl_4$, des Pyridylchinolins. Zerlegt man das Salz mit Schw wasserstoff, dampft das Filtrat ein, fällt mit Natronlauge, ex hirt mit Aether und läfst den Auszug verdunsten, so hin bleibt die freie Base in weifsen, glänzenden, bei 104° schmelzen Prismen. — Nach den seitherigen Untersuchungen stellen Diese für das *β*-Dichinolylin, die Pyridylchinolincarbonsäure und Pyridylchinolin die folgenden Formeln auf:



G. Jellinek[1]) machte Mittheilungen zur Kenntnifs Claus'schen[2]) *Dichinolins*, $C_{18}H_{14}N_2$, aus *Anilin* und *salzsa* *Chinolin*, welches Dieser für identisch mit der von Willia aus Chinolin mittelst Natrium erhaltenen Base, $C_{18}H_{14}N_2$, gesehen hatte, während nach Weidel[4]) letztere Base (*α*-D nolin) die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ hat, so dafs du Mesnil[5]) eben die Identität der beiden Basen als ausgeschlossen ansah. nach Jellinek die Beschreibungen von Claus und du Me über das Claus'sche Dichinolin zu den Eigenschaften der reinen, von Weidel[4]) *α*-Dichinolin genannten Base, $C_{18}H$

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 351. — [2]) JB. f. 1881, 921 (Claus u. du Me — [3]) JB. f. 1878, 891; f. 1881, 920. — [4]) JB. f. 1881, 922. — [5]) Inau Dissertation. Freiburg 1882.

aus Chinolin und Natrium stimmen, so hat Jellinek das Claus'sche Dichinolin nach den Angaben des Letzteren und von du Mesnil[1]) dargestellt und die Base, welche die von Diesen angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 120°) besafs, einem sorgfältigen Reinigungsverfahren unterzogen. Die Base wurde zu diesem Zwecke wiederholt aus Alkohol und Xylol, ihr Chlorhydrat mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und wieder als solche abgeschieden. Letztere liefs sich jetzt unzersetzt destilliren, erstarrte krystallinisch und war luftbeständig. Der gereinigte Körper wurde als ein *Monoamidophenylchinolin*, $C_{15}H_{12}N_2$, erkannt. Er hatte nicht mehr die von Claus und du Mesnil[1]) aufgeführten Charaktere. Die matten, gelblichweifsen Nadeln schmelzen bei 136,5° (uncorr.), lösen sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Benzol, Xylol Aether, Alkohol und Chloroform. Aus diesen Lösungen krystallisirt das Amidophenylchinolin in schönen Nadeln bis Drusen. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{12}N_2 . 2 HCl$, krystallisirt aus einer Lösung der Base in heifser, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in farblosen, sehr hygroskopischen Drusen. Wasser zerlegt das Salz partiell unter Rothfärbung. Die gleiche Veränderung erfolgt beim Liegen des Chlorhydrats an der Luft. Das *Chloroplatinat*, $C_{15}H_{12}N_2 . 2 HCl . PtCl_4$, erscheint aus heifser Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, glänzenden, gelben Plättchen, welche Wasser zersetzt. Wird das Amidophenylchinolin mehrere Stunden mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt und das Product wiederholt aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, so resultirt das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{12}N_2 . CH_3J$, als rothgelbes, krystallinisches Pulver, welches schwer von Wasser, leichter von Alkohol aufgenommen wird und bei etwa 220° unter Zersetzung schmilzt. Das vorliegende Amidophenylchinolin ist nicht identisch mit der gleichnamigen (m-)Base von v. Miller und Kinkelin[2]) aus Phenylchinolin. — Bei der Oxydation des Amidophenylchinolins aus Anilin und Chinolin mit übermangansaurem Kalium entstanden

[1]) JB. f. 1881, 921. — [2]) JB. f. 1885, 1017.

drei *Säuren*, nicht aber eine *Dipyridintetracarbonsäure* (Claus und du Mesnil[1]). Die eine von jenen Säuren ist in reinem Wasser fast unlöslich, dagegen in Aether und angesäuertem Wasser löslich. Die zwei anderen Säuren lösen sich in heifsem Wasser und in verdünnter Salzsäure. Sie können durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln von einander getrennt werden. Beide Säuren geben mit Eisenvitriol eine rothe Farbenreaction und beim Erhitzen mit Aetzkalk reichlich Pyridin. Eine von diesen beiden Säuren scheint Chinolinsäure (Schmelzpunkt 224°) zu sein; eine genaue Untersuchung derselben konnte wegen Mangels an Material nicht vorgenommen werden. — Die Darstellungsmethode des *Monoamidophenylchinolins* nach Claus und du Mesnil ersetzt man zweckmäfsig durch die folgende: Das Einwirkungsproduct von Anilin und salzsaurem Chinolin wird, nach der Behandlung mit Wasserdampf, mit viel Wasser ausgekocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Amidophenylchinolin in weifsen, verfilzten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Xylol rein sind.

O. Hinsberg[2]) machte weitere[3]) Mittheilungen über *Chinoxaline*. Das *Dihydropseudooxytoluchinoxalin*[3]) aus 2 Mol. Chloressigäther und 3 Mol. m-p-Toluylendiamin schmilzt, frisch dargestellt, bei niedrigerer Temperatur als früher angegeben wurde, nämlich schon bei etwa 95°. Indessen ändert sich der Schmelzpunkt, und schmilzt ein frisch dargestelltes sowie zwei bis drei Tage unter dem Exsiccator getrocknetes Präparat zwischen 90 und 120°. Beim längeren Liegen an der Luft geht der Körper in eine bei 264° schmelzende und die Zusammensetzung eines *Oxytoluchinoxalins*, $C_9H_8N_2O$, zeigende Substanz über. Diese ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Mineralsäuren ergeben eine gelbe, an der Luft beständige Lösung. Das farblose Natriumsalz wird leicht von Natronlauge aufgenommen. Dieses Oxytoluchinoxalin entsteht auch, unter Wasserstoffentwickelung, beim Erhitzen des Dihydropseudooxytoluchinoxalinnatriums auf 100 bis 110°, anscheinend glatt nach der Gleichung $C_9H_9N_2ONa$

---

[1]) JB. f. 1881, 922. — [2]) Ber. 1886, 483. — [3]) JB. f. 1885, 848 f.

$H_2O = C_9H_7N_2ONa + 2H_2O + H_2$. Das bei 264° schmelnde Oxytoluchinoxalin bildet sich auch, wenn man durch eine ösung des Natriumsalzes des Dihydropseudooxytoluchinoxalins Wasser längere Zeit Luft leitet. Dieses Oxytoluchinoxalin cheint von dem früher [1]) beschriebenen (Schmelzpunkt 241°) erschieden zu sein. Ersteres änderte bei der Sublimation seinen Schmelzpunkt (264°) nicht wesentlich. Das von Plöchl [2]) beschriebene *Dihydrooxytoluchinoxalin* (Schmelzpunkt 265°) scheint kein einheitlicher Körper zu sein. — Die Reaction von *Monochloraceton* auf *m-p-Toluylendiamin* verläuft wesentlich nach der Gleichung $3C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3COCH_2Cl = 2C_7H_6{=}[-N{=}CH-C(CH_3){=}N-] + C_7H_6(NH_3Cl)_2 + H_4 + 2H_2O$. Nebenher entstehen anscheinend geringe Mengen einer wasserstoffreicheren *Base*. Man läfst unter gutem Schütteln das Chloraceton (2 Mol.) langsam zu der auf ca. 60° erhitzten wässerigen Lösung des Diamins (3 Mol.) hinzutröpfeln. Der Aetherauszug der basisch gemachten Flüssigkeit wird mit einer wässerigen Oxalsäurelösung geschüttelt, um unverändertes Toluylendiamin zu entfernen, die abgezogene ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, über festem Aetzkali getrocknet und destillirt. Es geht dann die neue Base — das *Methyltoluchinoxalin (Dimethylchinoxalin)*, $C_7H_6{=}[-N{=}CH-C(CH_3){=}N-]$ — bei 265 is 270° über, unter Hinterlassung geringer Mengen eines Oeles. ur Reinigung wird die Base mit verdünnter Schwefelsäure und twas salpetrigsaurem Kalium erwärmt, sodann aus dem Filtrate ieder abgeschieden. Die weifsen Krystalle derselben werden bei ngerem Liegen an der Luft roth, schmelzen bei 54° und sieden i 267 bis 269° (uncorr.). Kaltes Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. sen die Base in jedem Verhältnisse, heifses Wasser viel schwieriger. er Körper gleicht auch in anderer Beziehung völlig dem Chinxalin; Quecksilberchlorid giebt damit in wässeriger Lösung einen eifsen Niederschlag, Brom in Chloroformlösung ein schön kryallisirtes *Perbromid*. *Chinoxalin* und *Toluchinoxalin* erzeugen benfalls Perbromide, deren Zusammensetzung $C_8H_6N_2Br_2$ resp. $H_8N_2Br_2$ ist. Acetanhydrid und salpetrige Säure greifen das

[1]) JB. f. 1885, 850. — [2]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe Nitroglycine).

Methyltoluchinoxalin auch in der Siedehitze nicht an. L man Chloraceton (2 Mol.) auf Toluylendiamin (3 Mol.) ohne satz eines Lösungsmittels reagiren, so treten theerige Prod auf und die Ausbeute an obigem Chinoxalin wird erheblich ringer. Auch entsteht dabei in geringer Menge noch eine flüs Base, deren Siedepunkt bei 278 bis 282° (uncorr.) liegt und d Zusammensetzung annähernd zu einem hydrirten Chinoxalinder stimmt. Das *Chloroplatinat*, $2\,C_{10}H_{10}N_2 \,.\, H_2PtCl_6$, des Met toluchinoxalins (Dimethylchinoxalins) stellt gelbe Nädelchen — *Isatin* (1 Mol.) und *m-p-Toluylendiamin* (1 Mol.) reagire der Hitze leicht auf einander. Der in siedendem Alkohol sch lösliche Theil des Rohproductes krystallisirt aus einem Gemi von Eisessig und etwas Alkohol in gelben Nädelchen. Da gewonnene *Isatylentoluchinoxalin*, $C_{15}H_{11}N_3$, ist auch in Wa und Alkalilauge unlöslich, in concentrirten Säuren mit br rother Farbe löslich. Wasser fällt es wieder aus. Alkohol ni es schwer, Eisessig leicht, Aether und Chloroform ziemlich le auf. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°. Die Constitu der Base ist wahrscheinlich derjenigen des Carbazols verwa

J. Plöchl[1]) wendet sich gegen die Hinsberg'sche[2]) fassung des von Ersterem[3]) beschriebenen *Oxydihydrotolu oxalins* vom Schmelzpunkt 265° als eines Gemisches. Er f aus, dafs der Körper durch eine glatte Reaction aus einer heitlichen Substanz hervorgegangen sei und einen völlig stanten Schmelzpunkt gezeigt habe. Das Hinsberg'sche[4]) *hydropseudooxytoluchinoxalin* vom Schmelzpunkt 90 bis 120° entweder von obiger Verbindung verschieden oder es habe demselben ein Gemisch vorgelegen.

O. Hinsberg[5]) hat *p-Monoamidochinoxalin* leicht aus (1,2 *Triamidobenzol* und Glyoxal erhalten. Zur Darstellung des amidobenzols wird das durch Nitriren von Acetanilid leicht re tirende *(2, 4)-Dinitro-acetanilid* mit verdünntem Alkohol

---

1) Ber. 1886, 895. — 2) Siehe die vorstehende Abhandlung. — 3) I JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Orthonitroglycine und ihre R tionsproducte). — 4) JB. f. 1885, 848; siehe auch die vorstehende Ab lung. — 5) Ber. 1886, 1253.

überschüssiger fester Soda einige Stunden hindurch unter Rückflufs gekocht und das dabei in nahezu theoretischer Ausbeute sich ergebende (2,4)-Dinitroanilin mit Zinn und mäfsig verdünnter Salzsäure (2 Vol. concentrirter Säure auf 1 Vol. Wasser) bei Wasserbadtemperatur reducirt, was sehr glatt geschieht. Um das entstandene salzsaure Triamidobenzol aus der meistens dunkelgrünen Flüssigkeit zu gewinnen, dampft man letztere auf dem Wasserbade bis zur anfangenden Krystallisation ein und fügt etwas concentrirte Salzsäure, sowie 1 Vol. Alkohol hinzu. Das salzsaure Salz scheidet sich alsdann als bräunliche oder grüne krystallinische Masse ab, welche direct zur Darstellung des p-Amidochinoxalins verwendbar ist. Um das *Chlorhydrat*, $C_6H_9N_3 . 2 HCl$, des (1,2,4)-Triamidobenzols rein zu erhalten, wird jenes in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol und wenig Salzsäure nochmals gefällt und eventuell diese Operation abermals wiederholt. Das so gewonnene Salz stellte etwas grau gefärbte Nädelchen vor, die an der Luft beständig waren. Es löste sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und starker Salzsäure. Mit Eisenchlorid gab es eine intensive rothe Färbung. Zur Gewinnung des freien Triamidobenzols übergiefst man das trockene Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge und schüttelt die noch etwas warme Lösung mit einer Mischung von Chloroform und Aether aus. Beim Verdunsten dieses Auszuges hinterbleibt in der Regel eine amorphe, bräunliche Masse; einmal schied sich jedoch aus der erkalteten Flüssigkeit das Triamin in ziemlich grofsen, farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich an der Luft sofort tief roth färbten und schon unterhalb 100° schmolzen. Die Base löst sich sehr leicht in Wasser und wird sogar durch letzteres der Aetherlösung entzogen. Die wässerigen Auflösungen sind meistens stark grün gefärbt und werden auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid sofort roth. — Um das *p-Amidochinoxalin* darzustellen, löst man das rohe, salzsaure Triamidobenzol in Wasser, fügt Magnesia hinzu, erwärmt gelinde und setzt einen geringen Ueberschufs der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals hinzu. Die Chinoxalinbase bildet sich alsdann fast sofort. Sie läfst sich durch wiederholtes Ausschütteln der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform

und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes des letz aus Aether oder wenig Wasser in reinem Zustande erhalten Folge seiner Bildungsweise hat das p-Amidochinoxalin die stitution [–C=CH–CH=C(NH_2)–CH=C–]=[–N=CH–CH=N–]. selbe erscheint aus Aether in gelben Nädelchen, aus Wass grofsen, compacten Krystallen, die anscheinend wasserhaltig Der Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 159°. In Wasser, Al und Chloroform löst sich der Körper sehr leicht, in Aether Benzol schwieriger. Die Auflösungen in Aether und Chloro fluoresciren gelbgrün. Die Verbindung sublimirt fast unzer Die Lösungen in concentrirten Mineralsäuren sind intensiv vi gefärbt und werden beim Verdünnen braunroth. Eisessig ni die Base mit braunrother Farbe auf. Die seither dargeste *Salze* enthalten nur 1 Mol. einbasische Säure auf 1 Mol. Base. Das durch Eindampfen einer salzsauren Lösung der teren bis zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Al und Fällen mit Aether sich ergebende *Chlorhydrat* bildete br grün schimmernde Blättchen von der Zusammensetzung C_8] . HCl. Es zersetzt sich bei etwa 215°. Das *Chloropla* welches in üblicher Weise dargestellt wurde, hatte nach Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $(C_8H_7N_3 \,.\, HCl)_2$. P Es bildete ziegelrothe, schwer lösliche Nädelchen. Das S $(C_8H_7N_3)_2 \,.\, H_2SO_4$, wird aus einer concentrirten, wässerigen Lö der Base durch verdünnte Schwefelsäure als ziegelrothes P gefällt, welches ziemlich schwer von Wasser und Alkohol genommen wird. In wässerigen Lösungen der Base erze salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid gelbe, in Salp säure resp. Salzsäure lösliche Niederschläge. Aus einer Lö der Base in Chloroform schlägt Brom rothe Kryställchen ni die vielleicht ein *Perbromid* vorstellen. Salzsäure und salp saures Kalium erzeugen mit der Base in wässeriger Flüssi einen braunrothen, schwer löslichen Farbstoff.

Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine, Indigo.

Th. Curtius[1]) besprach weiter[2]) die *Diazoverbindungen der Fettreihe*. Während die *Diazoverbindungen aus den freien Amidosäuren der Fettreihe* nicht existenzfähig sind, lassen sich die *Salze*, *Aether* und *Amide* jener Diazoderivate darstellen[2]). Bei der Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines *Amidosäureäthers der Fettreihe* entsteht zunächst das *salpetrigsaure Salz* des letzteren, welches spontan oder nach Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. verdünnter Schwefelsäure) in das *Diazoderivat* des *Amidosäureäthers* übergeht. Diese sogenannten Diazoverbindungen enthalten das zweiwerthige Radical (die sogenannte Diazogruppe) (=[–N=N–] und sind als Fettsäureäther zu betrachten, in welchen 2 Atome Wasserstoff eines Methyls oder Methylens durch –N=N– vertreten sind. In dieser Weise leiten sich der *Diazoëssigsäure-Aethyläther*[2]), [–N=N–]=CH–$CO_2C_2H_5$, und der *Diazosuccinaminsäure-Aethyläther*, $(CONH_2)C(=N_2)–CH_2–CO_2C_2H_5$[3]), vom Essigäther, $(CH_3)CO_2C_2H_5$, und Succinaminsäureäther, $(NH_2)CO–CH_2–CH_2–CO_2C_2H_5$, ab. Dafs diese Auffassung jener Diazoverbindungen die richtige ist, zeigt die glatte Ersetzbarkeit der 2 Atome Stickstoff in jenen Körpern durch 2 Atome Jod[4]) und deren Verwandlung[4]) mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure. — Der *Dibrom-* und der *Dijodbernsteinsäure-Aethyläther* aus Diazobernsteinsäurediäthyläther[5]) bleiben bei sehr niedriger Temperatur flüssig, ebenso der *Dibromsuccinaminsäure-Methyl-* und *-Aethyläther*, nicht aber der *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther* aus Diazosuccinaminsäureäthyläther[5]). — Dafs die als *Diazobernsteinsäure-Diäthyläther* bezeichnete Verbindung thatsächlich die (unsymmetrische) Formel $(COOC_2H_5)C(=N_2)CH_2–CO_2C_2H_5$ eines Diazo- und nicht die symmetrische

---

[1]) Habilitationsschrift. Erlangen 1886. — [2]) JB. f. 1883, 1039; f. 1884, 1066; f. 1885, 676, 1028, 1033, 1446. — [3]) JB. f. 1885, 1035. — [4]) Siehe citirten früheren Abhandlungen. — [5]) JB. f. 1885, 1033.

Constitution $(CO_2C_2H_5)\underline{CH-N=N-CH}(CO_2C_2H_5)$ eines Azoderivates hat, zeigt ihr Verhalten bei der Reduction durch Zinkstaub und Eisessig, wobei sie glatt Ammoniak und Asparaginsäure-Diäthyläther, $(CO_2C_2H_5, NH_2)=CH-CH_2-CO_2C_2H_5$ liefert. — Aus reinem *schwefelsaurem Diazobenzol* läfst sich die Base durch Barytwasser abscheiden, ohne dafs freier Stickstoff entweicht. Zieht man sofort mit Aether aus und läfst diese Lösung verdunsten, so resultirt neben wenig Diphenyl eine gelbe, bei Zimmertemperatur flüssige, sehr flüchtige, schwache *Base* von starkem, an Rosenwasser erinnernden Geruche, die nach der Destillation mit Wasserdampf in einer Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen gelben Masse vom Schmelzpunkt — 3° erstarrt. Dieselbe enthält auf drei Benzolreste nur zwei Atome Stickstoff. Das *Sulfat des m-Diazobenzoësäure-Aethyläthers* verhält sich bei genauem Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Kaliumhydrat genau wie das Diazobenzolsulfat. Aus dem flüssigen, gelben, beständigen *Producte* liefs sich durch Schwefelsäure nicht wieder das ursprüngliche Sulfat regeneriren. Jener Körper ist nicht der freie Diazoäther, sondern er enthält weniger Stickstoff als dieser. Die beiden Substanzen entwickeln beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien keinen Stickstoff. — Beim Schütteln der in absolutem Aether suspendirten trockenen, reinen *Chlorhydrate der Amidosäureäther* oder einer *Aminbase der Fettreihe* mit Silbernitrit entstehen die *Nitrite* der Amidokörper. Zur Isolirung der Nitrite wird der Niederschlag mit Aether gewaschen, mit kaltem absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lassen. Dabei resultiren die Nitrite[1] als beständige, theilweise schön krystallisirende Salze. Die Nitrite der Amidosäureäther der Fettreihe geben durch Abspaltung von Wasser leicht die betreffenden *Diazoverbindungen*. — Werden in ganz analoger Weise *salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Amidobenzoësäureäther* mit salpetrigsaurem Silber behandelt, so entsteht weder ein Nitrit noch auch eine Diazoverbindung, sondern *Diazoamidobenzol* resp. *m-Diazoamidobenzoësäureäther*. — Reines Mo-

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 795 (Diazoëssigsäureäther).

äthyl- oder -*methylaminchlorhydrat* reagirte in concentrirter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Silbers selbst bei jahrelangem Contacte nicht. — *Salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Monoamidobenzoësäureäther* ergaben bei gleicher Behandlung sofort die Diazoamidoderivate, ohne dafs es dabei auf die Mengenverhältnisse der reagirenden Körper ankam. — Die sogenannten *Diazoverbindungen der Fettreihe* besitzen eine andere Constitution als die aromatischen Diazoderivate. Sie theilen mit letzteren manche Eigenschaften, so die Abspaltbarkeit des Stickstoffs in freiem Zustande; andererseits ergeben sich aber auch sehr charakteristische Unterschiede. Während die Diazobenzoësäure beim Kochen mit Wasser Stickstoff und Oxybenzoësäure giebt, liefert die *Diazoëssigsäure* dabei in ganz entsprechender Weise Stickstoff und *Glycolsäure*. Auch das Verhalten beider Körperclassen gegen Salzsäure, Alkohol u. s. w. ist ein ganz ähnliches. Das aus seinen Verbindungen abgeschiedene freie *Diazobenzol* resp. auch die freie *Diazobenzoësäure* liefern nach derselben Gleichung wie Diazoëssigsäure unter Abspaltung von 3 Mol. Stickstoff complicirt zusammengesetzte Körper, sogenannte *Azinverbindungen* [1]. So entsteht aus freiem Diazobenzol (siehe oben), $4 C_6H_4N_2 (+H_2O)$, *Azindiphenyl*, $C_{24}H_{16}N_2 (+H_2O)$ [2] $+ 3 N_2$, aus m-Diazobenzoësäure, $4 C_6H_3N_2COOH$ [3] $(+H_2O)$, *Azindiphenyltetracarbonsäure*, $C_{28}H_{16}N_2O_8 (+H_2O) + 3 N_2$, und aus Diazoëssigsäure, $4 CHN_2CO_2H$, *Azinbernsteinsäure*, $C_4H_8N_2O_8$ [4] $+ 3 N_2$. Die Diazoëssigsäure erleidet indessen diese Umwandlung erst in der Hitze. Aus den *Diazoderivaten* der Fettsäureäther können *Diazoamidoverbindungen* nicht gewonnen werden. Die früher von Demselben [5] als *Diazoamidoëssigsäureäther* bezeichnete Substanz dürfte nur das unreine *Nitrit* des *Amidoëssigsäureäthers* gewesen sein. — Curtius hält es für möglich, dafs im *Diazoëssigäther* und in den anderen analogen Verbindungen der Fettreihe der Stickstoff als einwerthiges Element fungire. — Derselbe giebt

---

[1] JB. f. 1885, 1036. — [2] Sogen. braunrothe Substanz, $C_{24}H_{18}N_2O$, vgl. ebend., JB. f. 1866, 447. — [3] JB. f. 1870, 690. — [4] JB. f. 1885, 1036. — [5] JB. f. 1884, 796.

sodann eine sehr umfangreiche Zusammenstellung Seiner Un suchungen über die Diazoverbindungen der Fettreihe, we grofsentheils schon früher[1]) besprochen worden sind. Nachzutra ist Folgendes. — Wird das *Chlorhydrat* eines *Amidosäureät* der *Fettreihe* in concentrirter wässeriger Lösung mit ei Wasser entziehenden Mittel (überschüssiger Säure) und ei salpetrigsauren Salze zusammengebracht, so fällt der entsprech *Diazofettsäureäther* als gelbes, schwer in Wasser lösliches, durch Aether ausziehbares Oel nieder[2]). Diese Reaction ist ganz allgemeine, indem *Glycin* (Glycocoll), *Alanin*, *Tyrosin*, *L* *Amidomalonsäure*, *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* in ihrer *Ester* sich in obiger Weise verhalten[3]). Die Re kann zum Nachweis der *Amidnatur stickstoffhaltiger Subst* dienen, deren allgemeines Verhalten demjenigen der *Amidosä* entspricht. Man übergiefst zu diesem Zwecke einige Centigram der betreffenden Substanz mit absolutem Alkohol, leitet Sa säuregas bis zur Sättigung ein, verjagt den Alkohol, setzt wie einige Tropfen von letzterem hinzu, verdampft nochmals, um überschüssige Salzsäure auszutreiben, löst das hinterbleibende, Alkohol und Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat* des *Amidof* *säureäthers* in möglichst wenig kaltem Wasser, überschichtet viel Aether und setzt einen Tropfen concentrirter wässeri Natriumnitritlösung hinzu. Die wässerige Flüssigkeit wird m gelb und trübe, und entwickelt etwas Stickstoff. Es wird so mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug mit etwas verdün Sodalösung gewaschen und verdunsten lassen, wobei die *Di* *verbindung* des betreffenden *Fettsäureäthers* in gelben, meis sehr eigenthümlich riechenden Oeltröpfchen hinterbleibt, we mit Mineralsäuren sehr heftig Stickstoff entwickeln. — Zur stellung der *salzsauren Amidofettsäureäther* bringt man die Am säuren oder ihre Chlorhydrate in absoluten Alkohol, leitet säuregas ein, bis Alles in Lösung gegangen ist, und läfst erka Es krystallisirt alsdann das Chlorhydrat des Amidosäureät

---

[1]) Siehe die früheren Abhandlungen. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1039 (essigäther). — [3]) Vgl. JB. f. 1884, 794.

eventuell nach dem Einengen und Stehenlassen über Aetzkalk, an. – Die *Chlorhydrate* der *Glycocollester* sind etwas hygroskopisch. Sie krystallisiren sehr gut, sind schon in kaltem Alkohol leicht löslich und besitzen meistens einen scharfen Schmelzpunkt. Ihre Darstellung verläuft völlig glatt. Das *Chlorhydrat*, (CO_2CH_3) $-CH_2-NH_2.HCl$, des *Methyläthers* bildet grofse, anisotrope, bei 195° schmelzende Prismen von den Löslichkeitsverhältnissen des *salzsauren Glycocolläthyläthers* [1]. Letzteres Salz, $(CO_2C_2H_5)-CH_2$ $-NH_2.HCl$, stellt lange, anisotrope, farblose Nadeln vor. Das leicht lösliche *Chloroplatinat* krystallisirt in Nadeln. *Salzsaurer Glycocollallyläther* krystallisirt schwer und bildet zwischen 170 und 180° schmelzende, ziemlich schwer in kaltem Alkohol lösliche Blättchen. *Salzsaurer Glycocollamyläther* $(CO_2C_5H_{11})-CH_2-NH_2$ $.HCl$ blieb über Aetzkalk syrupös. Er gab mit salpetrigsaurem Natrium die reine *Diazoverbindung*. *Salzsaurer Tyrosinmethyläther* bildet bei 185 bis 186° schmelzende Prismen; *salzsaurer Leucinmethyläther* lange Nadeln. Beide letzteren Salze sind sehr leicht krystallisirt zu erhalten. Die *salzsauren Asparaginsäure-Mono- und -Dialkyläther* sind bereits [2] beschrieben worden. Der früher als *salzsaurer Asparaginsäure-Monoäthyläther* bezeichneten Verbindung kommt die Formel $(CO_2H)CH_2-CH(NH_2)CO_2C_2H_5$ $.HCl$ zu und nicht $(CO_2H)CH_2-CH(NH_2)CO_2C_2H_5.{}^1/_2HCl$, welche letztere Formel vielmehr ein anderes Salz vorstellt (siehe unten). Dieses neutrale Salz (Schmelzpunkt 199 bis 200°) entsteht durch Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure. Nur das *halbfach-salzsaure Salz* lässt sich aus Alkohol unverändert umkrystallisiren, zum Unterschiede von den Chlorhydraten der übrigen Asparaginsäureäther. Es entsteht durch Behandeln des neutralen salzsauren Diäthyläthers mit wenig Soda und bildet lange, bei 180 bis 181° schmelzende Prismen. — *Salpetrigsaurer Glycocolläthyläther*, $NH_2-CH_2-CO_2C_2H_5.NO_2H$, erscheint in grofsen, farblosen, sehr leicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. löslichen Prismen, die sich bei etwa 40° zersetzen und beim Uebergiefsen mit überschüssiger

[1] JB. f. 1883, 1039. — [2] JB. f. 1885, 1033.

Salzsäure salpetrige Säure entwickeln. — *Salpetrigsaures M*
äthylamin krystallisirt nicht, ist aber sehr beständig beim
bewahren. — *Salpetrigsaures Benzylamin* erscheint aus Alkoh
grofsen, glänzenden, bei 90° unter starker Zersetzung schmelze
Prismen. — Die *Nitrite* der Amidofettsäureäther sind übrigens
geneigt, unter Wasserabgabe in Diazoverbindungen überzug
So wird salpetrigsaurer Glycocolläther schon bei Handwärm
dieser Weise zersetzt, indem Wasser und *Diazoëssigäther*
stehen. Ueber Schwefelsäure verdunstet salpetrigsaurer Glyc
äther in Folge der gleichen Zersetzung und der Absorption
Producte durch die Säure vollständig. Bei der Behandlung
Nitrite mit Wasserdampf geht die reine Diazoverbindung in n
theoretischer Ausbeute über. Lösungen von salzsaurem Glyc
äther und Natriumnitrit in Wasser reagiren erst bei la
Stehen oder beim Erwärmen oder nach Zusatz eines W
entziehenden Mittels auf einander. — *Salzsaures Monomethyl-*
-äthylamin reagirten mit salpetrigsaurem Natrium unter gle
Umständen selbst nicht innerhalb eines Jahres. Eine Spur S
leitete aber sofort die Umsetzung ein. — Zur Darstellung
Diazoëssigsäure-Aethyläthers (siehe a. a. O.) löst man salzs
Glycocolläther[1]) (50 g) in möglichst wenig Wasser, fügt Nat
nitrit (1 Mol.) in concentrirter wässeriger Lösung und
Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, worauf sofort die
scheidung des Diazoëssigäthers beginnt. Dieser wird sogleic
Aether ausgezogen und die von letzterem getrennte Flüssi
noch so oft in gleicher Weise ausgeschüttelt, als sich auf Z
von wenig Schwefelsäure eine Trübung zeigt. Gegen das
der Reaction entweicht bei weiterem Zusatz von Schwefel
salpetrige Säure. Man kann alsdann durch abwechselndes
setzen, einerseits mit salpetrigsaurem Natrium (etwa 15 g), an
seits wenig Schwefelsäure die Ausbeute noch erheblich stei
Die Aetherauszüge werden mit verdünnter Sodalösung und W
entsäuert, mit Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig abdest

---

[1]) Dieser Aether läfst sich aus Sodalösung theilweise unzersetzt
krystallisiren.

bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Das durch Destillation (je 15 bis 20 g) mit 1 Vol. kalt gesättigter Barytlösung und Wasserdampf übergetriebene Product wird mit ganz reinem Aether ausgezogen, diese Lösung zwei Wochen lang über Chlorcalcium gestellt, der Aether abdestillirt und der Rückstand erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit 95° erreicht. Die Diazoëssigäther mit niederem Radical sind schon mit Aetherdampf erheblich flüchtig. Die Ausbeute belief sich oft auf 85 bis 90 Proc. der theoretischen. Diese Methode dient zur Darstellung der verschiedenen *Aether* der *Diazoëssigsäure*. Der in Wasser ziemlich leicht lösliche *Methyläther* wurde in weniger guter Ausbeute erhalten. Der *Amyläther* ist in Wasser unlöslich. Die Aether der Diazoëssigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst in sehr niedriger Temperatur erstarren. Sie haben einen eigenthümlichen feinen Geruch und eine rein citronengelbe Farbe. Bei stark vermindertem Druck sieden sie unzersetzt; ebenso gehen sie beim schnellen Destilliren unter Luftdruck zum gröfsten Theile unverändert über, während der Rest meistens schwach verpufft. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nimmt mit der Gröfse des Alkylradicals zu, die Löslichkeit in Wasser dagegen ab. Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn u. s. w. lassen sich in allen Verhältnissen mit den *diazotirten Fettsäureäthern* mischen. — *Diazoëssigsäure-Methyläther*, $CHN{=}NCO_2CH_3$, bildet eine citronengelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, feinem Geruche, die unter 721 mm Druck bei 129° siedet, bei 21° das spec. Gewicht 1,139 zeigt, bei Winterkälte nicht erstarrt und sich in Wasser etwas löst. Der *Aethyläther*, $CHN{=}NCO_2C_2H_5$ [1]), erstarrt in einem Gemische von Aether und fester Kohlensäure zu einer blätterigen, bei — 24° schmelzenden Masse. Er siedet bei 143 bis 144° (721 mm Druck [2]) und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,073. Er brennt nach schwachem Anwärmen mit etwas leuchtender Flamme, explodirt nicht durch Stofs oder Schlag, dagegen äufserst heftig bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure [2]) oder beim Erhitzen mit organischen Nitroverbindungen (z. B. Nitro-

[1]) JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — [2]) JB. f. 1884, 795.

aldehyden). Der Methyläther zeigte die erwartete Dampfdichte. Der *Amyläther*, $CHN=NCO_2C_5H_{11}$, ist eine citronengelbe Flüssigkeit von intensivem Fruchtäthergeruche, die unter 721 mm Druck bei etwa 160° siedet und sich nicht in Wasser löst. Die früher[1]) erwähnte *Verbindung* von *Diazoëssigäther* und *Natriumalkoholat* scheint die Zusammensetzung $CNaN_2CO_2C_2H_5 . C_2H_5ONa$ einer *Doppelverbindung* von *Natriumdiazoëssigäther* mit Natriumalkoholat zu haben. Diese und die analogen *Verbindungen* aus den anderen *Diazoëssigäthern* mit Natriumalkoholat zerfließen an feuchter Luft sehr bald zu rothen Flüssigkeiten. Aus ihren wässerigen Lösungen scheidet Kohlensäure nicht wieder die Diazoessigäther ab. Beim Uebergießen mit Säuren ergeben die Verbindungen unter Gasentwickelung geringe Mengen eines schwer löslichen, weißen Pulvers, beim starken Erhitzen reichliche Mengen von Cyaniden. — *Diazoacetamid*, $CHN=NCONH_2$ [2]), löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Die analog dem Aethyläther[3]) sich ergebenden übrigen *Diazosuccinaminsäureester*, $(CO_2R)H_2C$ $–CN_2(CONH_2)$, sind gelbe, sehr leicht krystallisirende Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Aether, ziemlich schwer in Eiswasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol, aus welchen sie unzersetzt umkrystallisirt werden können. Der *Methyläther*, $(CO_2CH_3)H_2C–CN_2(CONH_2)$, erscheint aus Aether oder Alkohol in langen, goldgelben, bei [illegible]° schmelzenden Prismen. — *Aldehydammoniak* zeigt in saurer wässeriger Lösung gegen salpetrige Säure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Es bildet damit eine citronengelbe, flüssige, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtige, genau wie Campher riechende *Base*. Diese löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei 95°, unter Luftdruck mit starker Zersetzung bei etwa 170°. Aus der ätherischen Lösung fällt trockenes Salzsäuregas ein weißes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches *Chlorhydrat* in weißen Nädelchen. Aus diesem Salze läßt sich die ursprüng-

---

[1]) JB. f. 1884, 796. — [2]) JB. f. 1885, 1029. — [3]) Daselbst S. 1035.

liche Base nicht wieder abscheiden. Diese ist keine einfach zusammengesetzte *Diazoverbindung*, sondern ist aus 3 Mol. Aldehydammoniak entstanden und enthält auf 3 Mol. Aldehyd 2 Atome Stickstoff. Beim Kochen mit Säuren entfärbt sie sich ohne namhafte Gasentwickelung. — Die *Diazoverbindungen* der *Fettsäuren* zeigen grofse Neigung, den Stickstoff abzuspalten, indem sich entweder ein oder mehrere Moleküle der Substanz an der Reaction betheiligen und entweder beide Stickstoffatome austreten oder nur eines derselben. Die erstere Art der Zersetzung erfolgt im Allgemeinen unter der Einwirkung fremder Körper (Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde u. s. w.), die zweite bei Ausschlufs fremder Substanzen [1]). Die beiden Reactionen sind indessen nur sehr selten ganz scharf von einander getrennt. Die zweite begleitet die erstere gewöhnlich dann in stärkerem Grade, wenn die einwirkenden Körper die Diazoverbindung schwer angreifen. Am heftigsten unter allen Substanzen wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf *Diazoverbindungen der Fettreihe* ein, am langsamsten *Kohlenwasserstoffe*. Die beiden austretenden Stickstoffatome werden dabei durch andere einwerthige Elemente oder Reste ersetzt [2]). — Zur sehr annähernden Bestimmung des *Diazostickstoffs* in den Diazoverbindungen der Fettreihe kann man entweder die Lösungen der ganz reinen Körper in Aether, Benzol u. s. w. mit einer titrirten Lösung von Jod in einem indifferenten Medium versetzen, bis die Farbe aus Citronengelb in Roth übergeht, oder besser die Körper mit sehr verdünnter Schwefelsäure kochen und den entwickelten Stickstoff messen. — Die Einwirkung *organischer Säuren* auf *Diazoessigester* in der Wärme [3]) wird am besten bei Gegenwart von etwas Toluol vorgenommen, um Explosionen zu vermeiden. Die Producte werden in Aether gelöst, der Auszug mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und der Aether verdunsten lassen oder abdestillirt. Die Ausbeute an krystallisirtem Producte beträgt bis zu 80 Proc. der theoretischen. Der *Hippuryl-*

---

[1]) Bildung der Azinverbindungen; vgl. JB. f. 1885, 1033, 1035. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — [3]) JB. f. 1884, 795.

glycolsäure-Aethyläther[1]), $C_6H_5CO-NH-CH_2CO_2-CH_2(CO_2C_2H_5)$ erscheint aus Weingeist in farblosen, langen Prismen, aus Benzol in Täfelchen, aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 72° (unzersetzt). Er löst sich in Benzol, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Aether schwer, in kaltem Wasser nicht, in heifsem schwer. Letzteres zersetzt ihn beim Kochen nicht. In der Wärme riecht der Aether geraniumartig. Beim Destilliren erstarrte ein Theil des Destillates zu einem in farblosen, bei 172° schmelzenden Blättern krystallisirten *Körper*. — Das Einwirkungsproduct trockener, gasförmiger Flufssäure[1]) auf *Diazoessigäther*, gelöst in Aether, ging vollständig zwischen 100 und 120° als stechend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die viel Fluor enthielt und wahrscheinlich *Monofluoressigäther* vorstellte. — In einer ätherischen Lösung von *Diazoëssigäther* erzeugt Jod den *Dijodessigsäure-Aethyläther*, $CHJ_2-CO_2C_2H_5$[2]). Nach dem Waschen der Lösung mit Sodalösung und Wasser sowie Trocknen über Aetzbaryt hinterbleibt beim Verdunsten jener Aether als hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit, die sich beim Destilliren unter Abgabe von Jod zersetzt. Wird der Aether mit 2 Vol. concentrirtem, wässerigem Ammoniak überschichtet und stehen lassen, so erstarrt er zu einer harten Masse, die *Dijodacetamid*[3]) enthält. Durch Verdunsten einer Lösung des letzteren in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhält man ein *Chloroplatinat*, welches beim Umkrystallisiren wieder zerfällt, indem es Dijodacetamid liefert. Bei anhaltendem Kochen des Dijodacetamids mit Wasser entsteht in geringer Menge ein in feinen Nadeln krystallisirender, in Wasser leicht löslicher *Körper*, der bei 160° gelb wird und bei 168° unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe löst sich schwer in Alkalilaugen und entwickelt mit diesen in der Hitze Ammoniak. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stöfst er Joddämpfe aus. Aus der Mutterlauge vom Dijodacetamid krystallisiren beim Eindampfen grofse Tafeln aus, die wahrscheinlich aus *dijodessigsaurem Ammo-*

---

[1]) JB. f. 1884, 795. — [2]) Perkin und Duppa, JB. f. 1860, 316. — [3]) JB. f. 1885, 1030.

sium bestehen. Der Körper löst sich leicht in Wasser und liefert schon mit kalter Kalilauge Ammoniak. Er färbt sich bei 135° gelb und schmilzt unter Rothfärbung bei 146 bis 147°, ohne Jod abzugeben. — Zur Darstellung von *unsymmetrischem Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther*, $(CONH_2)CJ_2-CH_2(CO_2C_2H_5)$, wird in eine ätherische Lösung des *Diazosuccinaminsäure-Aethyläthers* [1]) Jod eingetragen, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Der sich ausscheidende Körper wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er bildet lange, fast weifse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 110° dunkelorange werden, bei 128° erweichen und bei 134° geschmolzen sind. Bei 150° giebt er Jod ab. Im Dunkeln wird die Verbindung sehr rasch braun, am Lichte dann rasch wieder weifs. Der *unsymmetrische Dibromsuccinaminsäure-Aethyl-* und *-Methyläther*, welche analog dem Jodderivate erhalten werden, sind gelbliche, bei —10° noch flüssige Substanzen. — *Aldehyde* reagiren mit *Diazoëssigestern* unter Bildung von *Ketonsäureestern*, nach der allgemeinen Gleichung $CHN_2CO_2X + RH = CH_2RCO_2X + N_2$ [2]). Indessen treten nur jene Aldehyde leicht in Reaction, deren Siedepunkte von denjenigen der betreffenden Diazoëssigester nicht zu weit entfernt liegen. Ferner vereinigen sich meistens, namentlich wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft, 2 Mol. des entstandenen Ketonsäureesters mit 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu complicirteren Körpern [2]), die sehr oft nur schwer zu isoliren sind. — Bei der Darstellung des *Benzoylessigäthers* [2]) und der früher angegebenen weiteren Verarbeitung entsteht stets in beträchtlicher Menge die freie *Benzoylessigsäure* [3]), selbst wenn die Operationen bei 0° ausgeführt werden. Der *Benzaldibenzoylessigsäure-Aethyläther* [4]) wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nicht verändert. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung nicht. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt der Aether nicht. *Paraldehyd* und *Diazoëssigäther* geben in der Siedehitze Spuren

---

[1]) JB. f. 1885, 1035. — [2]) Vgl. Buchner und Curtius, JB. f. 1885, 1446. — [3]) JB. f. 1882, 950; f. 1883, 1199; f. 1884, 1259, 1261. — [4]) JB. f. 1885, 1447.

von *Acetessigäther*. Es erfolgt nur schwer eine Einwirkung. Das dabei entstehende weitere Product ist noch näher zu untersuchen. Die *Nitrobenzaldehyde*, *Zimmtaldehyd* und namentlich *Salicylaldehyd* reagiren ebenfalls in der Hitze mit *Diazoëssigäther*. Der in Gegenwart von Toluol mit *o-Nitrobenzaldehyd* entstehende *Ketonsäureäther* konnte noch nicht rein gewonnen werden. Bei der Reaction jener Aldehyde auf Diazoëssigäther in Abwesenheit von Toluol in der Hitze scheinen sich nur complicirtere Condensationsproducte zu bilden, die schwer krystallisiren. — *Ketone* (z. B. *Acetophenon*) wirken ebenfalls nur schwer auf *Diazoëssigäther* ein. — *Diazoëssigäther* reagirt in höherer Temperatur in der Weise mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen*, dafs die beiden Substanzen (je 1 Mol.) sich unter Austritt des Stickstoffs mit einander verbinden, wie dies die Gleichung ausdrückt: $C_6H_6 + CHN_2CO_2R = C_7H_7CO_2R + N_2$ [1]). Dabei ist der Kohlenwasserstoff in grofsem Ueberschusse (10 Thln.) anzuwenden, um mäfsige Ausbeuten (bis zu 25 Proc. der theoretischen) zu erzielen. Der Rest der Diazoverbindung geht in *Azinbernsteinsäureäther* über [1]). Die aus dem Reactionsproducte von *Toluol* auf *Diazoessigsäure-Aethyläther* entstehende *Verbindung* (*Aether*), $C_8H_9CO_2C_2H_5$, oder $C_{11}H_{14}O_2$ [1]) wird durch kochende Alkalilaugen ziemlich schwer verseift. Die resultirende, mit Wasserdampf flüchtige *Säure* siedet unter 720 mm Druck bei 268 bis 275°. Sie bildet ein farbloses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes, stark und eigenthümlich riechendes, leicht in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser lösliches Oel. Das *Silbersalz* ist ein weifser, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die freie Säure verharzt an der Luft sehr leicht. Die in entsprechender Weise aus *Benzol* [1]) und *Diazoessigsäure-Methyläther* durch Erhitzen im Rohre auf 160° resultirende *Verbindung* (*Aether*), $C_7H_7CO_2CH_3$, siedet unter 710 mm Druck bei 210 bis 211° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,0685. Die freie *Säure* ist gleichfalls flüssig und flüchtig. Ihr Geruch erinnert an Benzoësäure und Phenylessigsäure. Das *Product* [1]) aus *o-Xylol* und *Diazoëssigsäure-Aethyläther* hat die Formel

---

[1]) JB. f. 1885, 677.

$C_9H_{10}CO_2C_2H_5$. Diese Reactionsproducte sind Aether von *Monocarbonsäuren* eigenthümlicher Kohlenwasserstoffe, welche letztere ein Methylen mehr enthalten, als die ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffe und sich völlig verschieden von den Benzolkohlenwasserstoffen verhalten, aber beim Leiten der Dämpfe der Verbindungen durch ein schwach glühendes Rohr die normalen, dem Benzol entstammenden Kohlenwasserstoffe liefern. So ist die *Säure* des aus *Toluol* und *Diazoëssigäther* entstehenden Aethers sehr verschieden von den mit ihr isomeren Toluylessigsäuren und der Hydrozimmtsäure. Erstere wird an der Luft rasch gelb, polymerisirt sich leicht zu hoch siedenden Verbindungen, verharzt allmählich durch Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Bromdämpfen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblutrother Farbe und wird schon durch die schwächsten Oxydationsmittel sehr heftig angegriffen, wobei sie gröſstentheils in Kohlensäure verwandelt wird. Beim Destilliren ihres Aethers durch ein glühendes Rohr entstehen Kohlensäure und glatt p-Xylol. Auch der *Aether*, welcher aus *Benzol* und *Diazoëssigäther* entsteht, ist vom isomeren Phenylessigsäuremethyläther verschieden. So war das Verhalten der beiden Aether bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ein sehr verschiedenartiges. Zur Ausführung der Oxydation wurden die Aether in die Säure eingetröpfelt. Phenylessigsäuremethyläther löste sich dabei ruhig auf und beim Eingieſsen in Eiswasser fiel der *p-Mononitrophenylessigsäure-Methyläther* (Schmelzpunkt 54°) aus, der schön krystallisirte. Jener isomere Aether gab hingegen eine explosionsartige Reaction und es resultirte nur ein braungelbes Harz. — *Anilin* reagirt mit *Diazoëssigsäure-Aethyläther* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Anilidoëssigsäure-Aethyläther* (*Phenylglycocolläthyläther*[1]). Man erhitzt beide Körper (je 1 Mol.) in kleinen Mengen, bis Entwickelung von Gas (Stickstoff) eintritt, worauf die Reaction von selbst weiter fortgeht. Das Destillat enthielt den Anilidoëssigäther als krystallinische Masse neben einem stark süſslich riechenden *Oele*,

[1]) Meyer, JB. f. 1875, 732.

welches durch Abpressen entfernt wurde. Der Anilidoëssigsäure-Aethyläther, $C_6H_5NH-CH_2CO_2C_2H_5$, erschien aus Aether in farblosen, großen, pentagonal begrenzten Tafeln vom Schmelzpunkt 58 bis 59°. Er löste sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, ging mit Wasserdampf unzersetzt über und ließ sich aus mäßig starker, heißer Kalilauge unverändert umkrystallisiren. Als Anilin (15 g) mit *Diazoëssigsäure-Methyläther* (5 g) in geschlossenem Rohre während des Sommers drei Monate im Keller gelassen wurde, war die Diazoverbindung vollständig verschwunden. Das überschüssige Anilin wurde auf dem Wasserbade verjagt, worauf der Rückstand über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Der abgepreßte und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper — *Anilidoëssigsäure-Methyläther*, $C_6H_5NH-CH_2CO_2CH_3$ [1]) — krystallisirte aus Aether in langen, schmalen, rectangulären Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nädelchen vom Schmelzpunkt 48°.

Die früher von Demselben [2]) aus *Benzamid* und *Diazoessigsäure-Aethyläther* (je 1 Mol.) durch Erhitzen auf 150° erhaltene *Substanz*, welche durch Aether ausgezogen und dann aus heißem Wasser umkrystallisirt wurde, bildete große, spießige, bei 95 bis 96° schmelzende Prismen. Sie entsteht häufig in kleiner Menge bei der Zersetzung von Diazoëssigäther in Gegenwart sehr verschiedener Substanzen und gehört wahrscheinlich zu den *Azinverbindungen*. — *Phenylhydrazin* reagirt mit *Diazoëssigäther* nicht bei Sommerwärme, aber lebhaft bei 100°. Es entweichen dabei Stickstoff und etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die noch näher zu untersuchen bleibt. Die aus Alkohol umkrystallisirte *Verbindung* schmolz bei 134 bis 136°. — *Acetyl-* und *Benzoylchlorid* wirken sehr schwer auf *Diazoëssigäther* ein. *Phosphorpentachlorid* ruft in einer Chloroformlösung des letzteren eine lebhafte Stickstoffentwickelung hervor. — Die beschriebenen *Diazoverbindungen der Fettreihe* werden in neutraler oder alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt, und zwar unter völliger Zerstörung. Eine neutrale

---

[1]) JB. f. 1875, 732. — [2]) JB. f. 1884, 796.

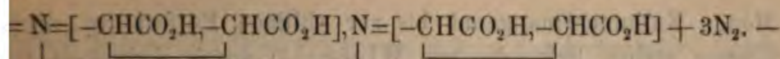
erige Lösung von Silbernitrat giebt beim Schütteln mit *Diazo-äther* sofort metallisches Silber. *Diazoacetamid* und *Diazo-inaminsäure-Aethyläther* verhalten sich ähnlich [1]. Diazoëssig-r reducirt Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte, aber unter iger Gasentwickelung in schwacher Wärme. — Die *Diazoverbin-gen der Fettreihe* werden durch Reduction mit Zinkstaub und ssig [2] in unbeständige *Hydrazinverbindungen* übergeführt, die h weiter in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure allen. Behufs der Reduction des *Diazoëssigäthers* [2] löst man en in 3 bis 4 Vol. Aether, setzt überschüssigen Eisessig und ange Zinkstaub hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Ver-pft man darauf, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und verdampft mit säure zur Trockne, so resultiren nur salzsaures Glycocoll Chlorammonium [2]. Bei gleicher Behandlung von *Diazo-steinsäure-Diäthyläther* [3] ergaben sich in analoger Weise rammonium und salzsaure Asparaginsäure. Die seither nur ösung erhaltenen *Hydrazinessigsäure-* [2] und *Hydrazinbern-säureester* reduciren Fehling'sche Lösung schon bei län-m Stehenlassen, sofort bei 40 bis 50°. Die bei der Reduction *Diazoëssigsäure-Aethyläthers* erhaltene essigsaure ätherische ng giebt durch Verdunsten, Fällen des Zinks mit Schwefel-erstoff und Verdunsten im Vacuum das schlecht krystalli-de, zerfliefsliche *Acetat* des *Hydrazinessigsäure-Aethyläthers*, $NH-NH_2CO_2C_2H_5$, welcher Fehling's Lösung schon in der e reducirt und mit Natriumnitrit neben viel freiem Stickstoff Ammoniak) Diazoëssigäther zurückliefert. Beim Verdunsten wässerigen Lösung des Acetates mit wenig Salzsäure über entrirter Schwefelsäure resultirte ein *Chlorhydrat* in kleinen, en Krystallen von der Form des Rhombendodekaëders. Diese cirten Fehling'sche Lösung und schmolzen unter Zersetzung 197°. Natronlauge zersetzt diese *Hydrazine* in wässeriger ng ihrer Chlorhydrate sofort. — Die Bildung des *Azinbern-säure-Methyläthers* [4] aus rohem *Diazobernsteinsäure-Methyl-*

[1] JB. f. 1885, 1029, 1035. — [2] JB. f. 1884, 796. — [3] JB. f. 1885, 1035. [4] JB. f. 1885, 1036.

äther erfolgt nach der Gleichung $2(-CN_2-CO_2CH_3)=C_{12}H_{16}N$ $+N_2$. Der Aether hat wahrscheinlich die unsymmetris Formel $N=C(CO_2CH_3)-CH_2(CO_2CH_3),N=C(CO_2CH_3)-CH_2(CO_2C$ eines Hydrazines, in welchem je zwei Wasserstoffatome dur den zweiwerthigen, unsymmetrischen Bernsteinsäuremethyläth rest, $(CO_2CH_3)C-CH_2(CO_2CH_3)$, ersetzt sind. Curtius bezeichn daher die Säure (α-)[1] selbst als *unsymmetrische Azinbernstei säure.* Ihr *Methyläther*[2]) wird durch Kochen mit Wasser langsa unter Bildung der freien Säure zersetzt, letztere jedoch ihr wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen. Das *Baryu salz*[2]) verglimmt beim Erhitzen an der Luft und geht dabei reines, kohlensaures Baryum über. — Das Baryumsalz, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ der *(β-) Azinbernsteinsäure* aus *Diazoëssigäther* ergiebt dur Suspension in Aceton, Zusatz von etwas weniger Schwefelsäu als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, 24 stündiges Stehe lassen, Eindampfen des Filtrats, Fällen mit Aether-Alkoh und Umkrystallisiren aus Wasser die sehr leicht lösliche *sy metrische (β-) Azinbernsteinsäure*, $N=(-CHCO_2H,-CHCO_2H)$, $=(-CHCO_2H,-CHCO_2H)$, in glänzenden, weifsen, an der Lu zerfliefsenden, bei 245° unter totaler Zersetzung schmelzend Nadelbüscheln. — Beim Einleiten von trockenem *Ammoniak* od *Cyan* in *Diazoëssigsäure-Aethyläther*, der nahezu auf sein Siedepunkt erhitzt worden ist, entsteht der aus Alkohol in schöne weifsen, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Aethyläth* $C_{16}H_{24}N_2O_8$, einer *Azinbernsteinsäure*, welcher beim Verseif mit Barytwasser ebenfalls ein in heifsem Wasser schwer löslich *Baryumsalz* liefert. Anscheinend der gleiche Aether entsta beim Erhitzen des Diazoëssigäthers mit *Benzamid* oder *Paraldeh* Die unsymmetrische α-Azinbernsteinsäure bildet sich nach d Gleichung $2[N_2=C(CO_2H)-CH_2(CO_2H)] = 2[-N=C(CO_2H)$ $-CH_2(CO_2H)] + N_2$, die symmetrische β-Azinbernsteinsäu aus Diazoëssigsäure nach folgender Gleichung: $4(N_2=CHCO_2H$

[1]) JB. f. 1885, 1033. — [2]) Daselbst S. 1036.

$= N=[-CHCO_2H,-CHCO_2H],N=[-CHCO_2H,-CHCO_2H] + 3N_2$. —



Entsprechend dieser Auffassung würden (s. oben) das *Azindiphenyl* aus freiem *Diazobenzol* und die *Azindiphenyldicarbonsäure* aus *m-Diazobenzoësäure* nach den resp. Gleichungen $4 N_2=C_6H_4(+H_2O) = N=(-C_6H_4-C_6H_4-),N=(-C_6H_4-C_6H_4-)(+H_2O) + 3N_2$ und $4 N_2 = C_6H_3CO_2H (+ H_2O) = N=[-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-],N =[-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-](+H_2O) + 3 N_2$ hervorgehen. — Für das *Pseudodiazoacetamid* [1]) sieht Curtius die Formel $HN=C(CONH_2)-N=N-CH(CONH_2)-N=N-C(CONH_2)=NH$ als die wahrscheinlichste an. Dasselbe würde aus 3 Mol. *Diazoacetamid* [2]), $(-N=N-)=CH(CONH_2)$, hervorgehen. — Wenn *Diazoëssigsäure-Methyläther* mit 8 Thln. concentrirtem wässerigem Ammoniak Monate lang in geschlossenen Röhren bei Kellertemperatur behandelt wird, so scheidet sich ebenfalls [3]) ein gelber, schön krystallisirter *Körper* aus, der aber kein *Pseudodiazoacetamidammonium* [3]) ist. 30 g jenes Methyläthers lieferten in neun Monaten $1^1/_2$ g dieser Substanz. Letztere verändert sich bei 210° noch nicht, ist in Wasser unlöslich und wird von heifser Alkalilauge unter Entwickelung von Ammoniak gelöst. Durch Kochen mit Säuren giebt diese Verbindung keinen gasförmigen Stickstoff mehr ab. Kalte, mäfsig concentrirte Salpetersäure verwandelt dieselbe schnell und glatt in einen prachtvollen, carmoisinrothen, krystallisirten *Farbstoff*. Letzterer ist in Wasser, Aether und Alkohol völlig unlöslich. Er läfst sich unverändert aufbewahren. Alkalien und Ammoniak nehmen ihn schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht auf. Säuren fällen ihn dann wieder aus. Nach dem Erwärmen der alkalischen Lösung oder längerem Stehenlassen derselben fällen Säuren eine ungefärbte *Substanz* aus. Beim Erhitzen entwickeln diese Körper viel Blausäure. Ihre Zusammensetzung ist noch unbekannt.

L. Oeconomides [4]) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der *Ketine*. Er erhielt durch Oxydation von *Diäthylketin*, $C_{10}H_{16}N_2$, indem Er letzteres mit einer Lösung der theoretisch erforderlichen

---

[1]) JB. f. 1885, 1030. — [2]) Daselbst S. 1028. — [3]) JB. f. 1885, 1029, 1030. — [4]) Ber. 1886, 2524.

Menge Kaliumpermanganat bis zur völligen Entfärbung dieser Lösung stehen liefs, die von Wleügel[1]) durch Reduction von *Isonitrosoacetessigäther* u. s. w. gewonnene *Ketindicarbonsäure*, $C_8H_8N_2O_4$. Wenn man dagegen in der Wärme oxydirt, so entstehen anderweitige Säuren. — Der Versuch, *Ketine* oder Derivate derselben durch Condensation des *Imidoïsonitrosobuttersäureäthers* von Knorr[2]) mittelst gepulverten Chlorzinks zu gewinnen, schlug anfangs fehl. Es trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald eine sehr lebhafte Reaction ein, bei welcher sich viel Gas entwickelte und der Geruch nach Ketin auftrat. Die Isolirung des Ketinsäureäthers oder der Säure selbst gelang jedoch nicht, weil beide bei der zu heftigen Reaction weiter zersetzt wurden. Endlich gelang es, durch längeres Erwärmen auf nur 60 bis 70° und Verseifen des Reactionsproductes mit alkoholischer Natronlauge, kleine Mengen einer anscheinend mit der Wleügel'schen Ketindicarbonsäure identischen Säure zu erhalten. — Oeconomides hält dafür, dafs diese Ketinsäure ein p-Körper sei, dem die Ringbildung $N\equiv[-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-N=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=]$ zu Grunde liege. Demnach hätten das *einfache Ketin*[3]), das *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Dipropyl-* und *Diisobutylketin* die resp. Constitutionen $N\equiv[-C(CH_3)=CH-N=C(CH_3)-CH=]$, $N\equiv[-C(CH_3)=C(CH_3)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=]$, $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_2H_5)-N=C(CH_3)-C(C_2H_5)=]$[4]), $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_3H_7)-N=C(CH_3)-C(C_3H_7)=]$ und $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_4H_9)-N=C(CH_3)-C(C_4H_9)=]$. Die *Ketindicarbonsäure* wäre $N\equiv[-C(CH_3)=C(COOH)-N=C(CH_3)-C(COOH)=]$.

R. Meldola und F. W. Streatfield[5]) gaben eine Methode an zur Bestimmung der Constitution von *Azo-* und *Diazoverbindungen* und analogen Körpern. Um die *Amidoazoverbindungen*, $X-N_2-Y(NH_2)$, von den *Diazoamidoverbindungen*, $X-N_2-NH-Y$, zu unterscheiden, behandelt man die Körper mit Jodäthyl und reducirt die Producte. Die obigen, wahren Amidoazoverbindungen

---

[1]) JB. f. 1882, 839. — [2]) JB. f. 1884, 618 (*Isonitroso-β-imidobuttersäureäther*). — [3]) JB. f. 1882, 758 (Treadwell und Steiger). — [4]) In der Originalabhandlung steht $N\equiv[-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-N=C(CH_3)-C(C_2H_5)=]$, wohl in Folge eines Druckfehlers! (*B.*). — [5]) Chem. Soc. J. **49**, 624.

liefern Mono- und Diäthylderivate, welche durch Reduction neben einander Verbindungen von der Formel $X(NH_2)$ und $(NH_2)Y-NHR$ resp. $(NH_2)Y-NR_2$ geben. Jene Diazoamidokörper können nur Monoäthylderivate, $X-N_2-N(R)-Y$, und diese bei der Reduction neben einander Körper vom Typus $X-NH_2$ und $Y-NHR$ liefern. Diese Methode ist gleichzeitig geeignet, um die Frage der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel der Diazoamidokörper definitiv zu entscheiden. Nach der symmetrischen Formel $HN=[-N(X)-N(Y)-]$ der Diazoamidokörper würden deren Monoäthylderivate bei der Reduction die Körper XNH_2, YNH_2 und $N(R)H_2$ liefern. — Seither kam dieses Verfahren nur beim *p-Dinitrodiazoamidobenzol* in Anwendung. — p-Nitranilin (2 Mol.) wurde in einem möglichst kleinen Volumen starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und salpetrigsaures Natrium (1 Mol.) ihr langsam hinzugefügt. Die nach 12 bis 14 Stunden halb fest gewordene Masse ergab durch Filtriren, Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus heifsem Alkohol gelbe Nadeln des p-Dinitrodiazoamidobenzols, $(NO_2)C_6H_4-N_2-NH-C_6H_4(NO_2)$. Dieses löst sich auch in Aceton und schwer in Chloroform sowie den Benzolkohlenwasserstoffen. Es schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Kalte, alkoholische Alkalilaugen nehmen den Körper mit schön fuchsinrother Farbe auf, ebenso kochende, wässerige Alkalien. Beim Erkalten krystallisiren die Alkalisalze heraus. Das *Natriumsalz*, $(NO_2)C_6H_4-N_2-NNa-C_6H_4(NO_2)$ (?), bildet schöne, stahlblaue Nadeln. Es ist nur in alkalischer Lösung, in dieser aber sehr beständig. Die obige Dinitroverbindung zersetzt kohlensaure Salze. Wird sie mit Eisessig gekocht, so verharzt sie unter Entwickelung von Stickstoff. Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) in geschlossenem Rohre auf 100° oder mit Wasser auf 230° giebt sie Stickstoff, p-Nitranilin und Harze, anscheinend aber kein Nitrophenol. Bei der Reduction des Körpers in der Hitze mit Natriumsulfhydrat in wässeriger Flüssigkeit ging die Farbe aus Roth in Orange über und es fielen beim Erkalten röthlichbraune Nadeln aus. Dieses *Reductionsproduct*, das noch eingehender zu untersuchen ist, giebt bei weiterer Reduction mit Zink und Essigsäure oder mit Zinn und

Salzsäure in alkoholischer Lösung nur p-Phenylendiamin. Jener oben als p-Dinitrodiazoamidobenzol bezeichnete Körper ist somit thatsächlich ein wahres Diazoamidoderivat. Die Substanz liefert durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° Stickstoff, salzsaures p-Nitranilin und p-Nitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°). Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung $(NO_2)C_6H_4-N_2-NH-C_6H_4(NO_2) + HCl = (NO_2)C_6H_4Cl + N_2 + (NH_2)C_6H_4(NO_2)$. — Durch Lösen des p-Dinitrokörpers in Alkohol und der berechneten Menge Aetzkali, sowie 10 stündiges Kochen mit der theoretischen Menge Jodäthyl entstand *p-Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4-N_2-N(C_2H_5)-C_6H_4(NO_2)$, welches als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Dasselbe erscheint aus Alkohol, der es schwer aufnimmt, in kleinen, gelben, unzersetzt bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln. Alkalien lösen das Aethylderivat nicht auf. Das Vermögen der Salzbildung von Seiten des Dinitrokörpers kommt also dem Wasserstoffatom der Gruppe $-N_2-NH-$ zu. Eisessig, verdünnte Schwefelsäure u. s. w. zersetzen das Aethylderivat ebenso leicht wie die ursprüngliche Verbindung, auch hier ohne ein Nitrophenol entstehen zu lassen. Mit Salzsäure resultirten bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen unter Druck auf 100° p-Nitrochlorbenzol und Aethyl-p-nitranilin, gemäfs der Gleichung $(NO_2)C_6H_4-N_2-N(C_2H_5)C_6H_4(NO_2) + HCl = (NO_2)C_6H_4Cl + N_2 + (NO_2)C_6H_4-NH(C_2H_5)$. Das *Aethyl-p-nitroanilin* [1]) (Schmelzpunkt 95 bis 96°) giebt beim Versetzen seiner salzsauren Lösung mit Natriumnitrit einen weifsen Niederschlag von *Aethyl-p-nitrophenylnitrosoamin*, $(NO_2)C_6H_4-N(NO, C_2H_5)$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in grofsen, strohgelben, bei 119,5° schmelzenden Nadeln. — Obige Spaltung des Aethylderivates des p-Dinitrodiazoamidobenzols spricht gegen die symmetrische Formel $C_2H_5N{=}[\underline{-NC_6H_4(NO_2)_,-N}C_6H_4(NO_2)]$ des ersteren. — Beim Erhitzen des p-Dinitrodiazoamidobenzols mit geschmolzenem, freiem und salzsaurem p-Nitranilin, um ersteres in die isomere Amidoazoverbindung überzuführen, fand totale Zersetzung statt, unter

[1]) JB. f. 1883, 704 (*Mononitromonoäthylanilin*).

ickelung von Stickstoff und Bildung nicht krystallisirbarer
e.

R. Meldola und F. W. Streatfield[1]) besprachen weiter[2]) Structur der *Azo-* und *Diazoderivate.* Das in der vorigen ındlung von Denselben beschriebene, bei 223° schmelzende *Dinitrodiazoamidobenzol* hatte Griefs[3]) unter dem Namen *iazoamidonitrobenzol* bereits vor längerer Zeit beschrieben. — er früheren Abhandlung hatten Dieselben bewiesen, dafs das serstoffatom der Gruppe N_2-NH in den *Diazoamidoverbindungen* leicht durch Alkyle ersetzt werden kann. Es war derart das ylderivat des p-Dinitrodiazoamidobenzols, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2$ $I_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, dargestellt worden. Jetzt haben Dieselben ͻge *Alkylderivate* von *gemischten*, *unsymmetrischen* Diazoamidoern dargestellt und ferner jene gemischten, unsymmetrischen oamidokörper selbst und ihre Alkylderivate der Zersetzung h Säuren unterworfen. — Wird m-Nitroanilin (1 Mol.) in der derlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, in der Kälte mit trigsaurem Natrium (1 Mol.) versetzt und die resultirende Lö- von *m-Mononitrodiazobenzolchlorid* in eine kalte verdünnte isung von salzs. *p-Mononitroanilin* (1 Mol.) eingetragen, der elbe Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrirt, gewaschen und aus hol umkrystallisirt, so resultirt ein *unsymmetrisches Dinitroamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N_2-NHC_6H_4(NO_2)$, in gelben, bei 211° r partieller Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der Körper ht in allen Eigenschaften dem p-Dinitrodiazoamidobenzol, ber etwas leichter als dieses in Alkohol löslich und hat ächer sauren Charakter als letzteres, indem er in heissen lilaugen schwerer löslich ist. Die letzteren Lösungen sind r weniger rein fuchsinroth, sondern mehr orange gefärbt. vollständiger Reduction liefert der Körper m- und p-Phenylenin. Bei zweistündigem Erhitzen des neuen Dinitrodiazoobenzols mit überschüssiger Salzsäure in geschlossenen en auf 100° resultirten m- und p-Monochlornitrobenzol, so-

---

[1]) Ber. 1886, 3239. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. 2, 340 (Schmelzp. 224,5°).

$+ 2 Cl = C_6H_4ClNH_2 + HCl$. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure reagirt das Diazobenzolimid schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit. Wird der Diazokörper hingegen mit etwa 5 Thln. einer mit 1 Vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflufskühler gekocht, so geht er unter Stickstoffentwickelung nach und nach vollständig in *p-Monoamidophenol*, $C_6H_4(OH)_{[1]}(NH_2)_{[4]}$, über. Auch dieser Procefs verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen, nämlich $C_6H_5N_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + N_2 + O$ und $C_6H_5NH_2 + O = C_6H_4(OH, NH_2)$. Dem Diazobenzolimid analog constituirte Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten gegen Säuren völlig dem ersteren. Das *m-Diazobenzoësäureïmid*, $C_6H_4(COOH)N_3$, welches Derselbe jetzt als *Triazobenzoësäure* bezeichnet, giebt beim Kochen mit Salzsäure in der oben beschriebenen Weise unter Stickstoffentwickelung zwei isomere *Monochloramidobenzoësäuren*, welche sich vermöge ihres ganz verschiedenen Verhaltens gegen Essigsäure und ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Zu diesem Zwecke verjagt man fast vollständig die überschüssige Salzsäure, löst das hinterbleibende Gemisch der Chlorhydrate in Wasser auf, filtrirt von einem ungelöst bleibenden braunen, amorphen Nebenproducte ab, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Essigsäure hinzu. Dadurch wird die eine Säure sofort fast vollständig niedergeschlagen, während die andere aus der eingeengten Mutterlauge durch verdünnte Salzsäure sich abscheiden läfst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser werden die beiden Säuren in vollständig reinem Zustande erhalten. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Chloramidobenzoësäure krystallisirt in kleinen, weifsen Nadeln, welche selbst kochendes Wasser nur schwer aufnimmt, während sie sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. Der Körper schmilzt bei 212° und läfst sich in höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Derselbe besitzt einen säuerlich bitteren Geschmack und ist nach der Ansicht von Griefs identisch mit der von Hübner und Biedermann[1]) aus p-Chlor-m-nitrobenzoësäure erhaltenen *p-Mono-*

[1]) Vgl. die JB. f. 1867, 410 citirte Abhandlung Derselben.

üblicher Weise aus obigem Kaliumsalz mit Hülfe von Jodäthyl gewonnene *m-Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4\,[1]}N_2-N_{[1]}(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)_{[3]}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsgelben, bei 119° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf 100° mit concentrirter Salzsäure, am besten unter Druck, liefert dieses Aethylderivat Aethyl-m-nitroanilin (Schmelzp. 59 bis 60°)[1]) und m-Nitrochlorbenzol. — Wenn eine diazotirte Lösung von p-Nitroanilin mit einer verdünnten Auflösung von salzsaurem m-Nitroanilin vermischt wird, so fällt gleichfalls das obige unsymmetrische *Dinitrodiazoamidobenzol* vom Schmelzp. 211° aus. — Wird m-Nitranilin (1 Mol.) in üblicher Weise diazotirt und die erhaltene Lösung von *m-Nitrodiazobenzol* mit der berechneten Menge *Aethyl-p-nitroanilin* in salzsaurer Lösung versetzt, so ergiebt sich ein weiteres *Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N_2-N(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)$, als gelber voluminöser Niederschlag. Das neue Product krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelben, bei 174 bis 175° schmelzenden, in heifsem Alkohol schwer löslichen Nadeln. Bei der Zersetzung des Körpers durch concentrirte Salzsäure entstehen Aethyl-p-nitroanilin und m-Nitrochlorbenzol. Das Product der vollständigen Reduction liefert bei der Oxydation eine intensive blaue Farbe. — Aus *p-Mononitrodiazobenzolchlorid* und *Aethyl-p-nitroanilin* entsteht das früher[2]) beschriebene *p-Dinitrodiazoäthylamidobenzol* vom Schmelzpunkt 192°. — *p-Mononitrodiazobenzol* und *Aethyl-m-nitroanilin* liefern anscheinend ein *Dinitroäthylamidoazobenzol*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2-C_6H_3(NO_2)_{[3]}NH_{[1]}(C_2H_5)$. Der Körper löst sich schwer in Alkohol und erscheint daraus in orangerothen, bei 187° schmelzenden Nadeln. Ein *Dinitrodiazoäthylamidobenzol* liefs sich aus p-Nitrodiazobenzol und Aethyl-m-nitroanilin in keiner Weise erhalten; dagegen war der obigen Amidoazoverbindung stets etwas p-Dinitrodiazoamidobenzol beigemischt. — *m-Mononitrodiazobenzol* und *Aethyl-m-nitroanilin* ergeben zusammen das oben erwähnte *m-Dinitrodiazoäthylamido-*

---

[1]) Nölting u. Stricker, dieser JB. S. 813 (ein- und zweifach alkylirte m-Diamine). — [2]) Dieser JB. S. 1000.

benzol vom Schmelzpunkt 119°. — Jenes bei 187° schmelzende *Dinitroäthylamidoazobenzol* giebt nach völliger Reduction beim Oxydiren eine violette Farbe. Es wird von Säuren leicht zersetzt. Die dabei auftretenden Producte sind noch zu untersuchen. — Dieselben haben die *Benzylderivate* der vorstehend besprochenen *Dinitrodiazoamidobenzole* dargestellt. Jene Derivate lassen sich leicht durch zwei- bis dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Kaliumsalze der Diazoamidokörper mit der berechneten Menge Benzylchlorid gewinnen. Dabei ist darauf zu achten, dafs die alkoholische Lösung nicht zu verdünnt sei, weil sonst ein Theil der Benzylderivate zersetzt wird. — *p-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2{-}N_{[1]}(C_7H_7)C_6H_4(NO_2)_{[4]}$ ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in kleinen, gelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° resultiren *Benzyl-p-nitroanilin* und p-Nitrochlorbenzol. Ersteres, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}NH(C_7H_7)_{[1]}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben, leicht in Alkohol löslichen und bei 142 bis 143° schmelzenden Platten. Es ist eine sehr schwache Base und giebt kein *Chloroplatinat*. Das *Chlorhydrat* bildet silberglänzende Blätter. Das *Nitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)C_7H_7$, stellt flache, strohgelbe, silberglänzende Nadeln vor, welche sich in kaltem Alkohol und Benzol leicht lösen und bei 107,5° schmelzen. — *m-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2{-}N_{[1]}(C_7H_7)C_6H_4(NO_2)_{[3]}$, erscheint aus Alkohol in blafsgelben, leicht auch in Benzol löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Bei der Zersetzung mit Salzsäure in geschlossenem Rohre liefert es m-Nitrochlorbenzol und *Benzyl-m-nitroanilin*. Das letztere ist basischer als die entsprechende p-Verbindung. Das *Chlorhydrat* ergiebt sich durch Ausziehen des Reactionsproductes mit warmer Salzsäure und Erkaltenlassen in grofsen silberglänzenden Platten. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 107°, die stark elektrisch sind. Das *Nitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)C_7H_7$, wurde als ein nicht erstarrendes Oel erhalten. — Das *Ben-*

sylderivat des *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols* aus m-Nitrodiazobenzol und p-Nitranilin löst sich kaum in Alkohol, leicht in Benzol. Es bildet mikroskopische, gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln. Durch Zersetzung mit concentrirter Salzsäure liefert es Benzyl-p- und -m-nitroanilin neben p- und m-Nitrochlorbenzol. — Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen leiten Dieselben folgende Schlüsse ab. Die beiden angeführten Bildungsweisen des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols sprechen dafür, dafs in einem Falle N_2 gegen NH ausgetauscht werde. Wahrscheinlich tritt die N_2-Gruppe in die p-Stellung ein. Dies folgt aus der Thatsache, dafs zwei isomere Aethylderivate des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols existiren. Das bei 174 bis 175° schmelzende Aethylderivat hat die Formel $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2{-}N_{[1]}(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)_{[4]}$. Es leitet sich von dem noch unbekannten *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2{-}NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, ab. Das isomere, bei 211° schmelzende *unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol*, dessen Aethylderivat bei 148° schmilzt, hat dagegen die Formel $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}NH{-}N_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$. Es folgt hieraus, dafs bei der Combinirung von *m-Mononitrodiazobenzol* mit *p-Mononitroanilin* die N_2-Gruppe mit der NH-Gruppe des p-Nitroanilinrestes den Platz vertauscht.

P. Griefs[1]) theilte „Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen*" mit. Zunächst berichtete Er über einige Umsetzungen des *Diazobenzolimids*, $C_6H_5N{=}[-N{=}N-]$, welches Er *Triazobenzol* zu nennen vorschlägt, und ähnlicher Verbindungen mit Mineralsäuren. Selbst sehr starke Salzsäure greift den Körper in der Kälte nicht an. Dagegen wird dieser durch Kochen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler nach und nach unter Stickstoffentwickelung völlig gelöst, wobei er in *o*- und *p-Monochloranilin* übergeführt wird. Nach Ansicht Desselben erfolgt diese Umwandlung des Diazobenzolimids in zwei Phasen, welche durch die beiden nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden: $C_6H_5N_3 + 2\,HCl = C_6H_5NH_2 + N_2 + Cl_2$ und $C_6H_5NH_2$

[1]) Ber. 1886, 313.

$+ 2 Cl = C_6H_4ClNH_2 + HCl$. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure reagirt das Diazobenzolimid schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit. Wird der Diazokörper hingegen mit etwa 5 Thln. einer mit 1 Vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflufskühler gekocht, so geht er unter Stickstoffentwickelung nach und nach vollständig in *p-Monoamidophenol*, $C_6H_4(OH)_{[1]}(NH_2)_{[4]}$, über. Auch dieser Procefs verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen, nämlich $C_6H_5N_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + N_2 + O$ und $C_6H_5NH_2 + O = C_6H_4(OH, NH_2)$. Dem Diazobenzolimid analog constituirte Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten gegen Säuren völlig dem ersteren. Das *m-Diazobenzoësäureïmid*, $C_6H_4(COOH)N_3$, welches Derselbe jetzt als *Triazobenzoësäure* bezeichnet, giebt beim Kochen mit Salzsäure in der oben beschriebenen Weise unter Stickstoffentwickelung zwei isomere *Monochloramidobenzoësäuren*, welche sich vermöge ihres ganz verschiedenen Verhaltens gegen Essigsäure und ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Zu diesem Zwecke verjagt man fast vollständig die überschüssige Salzsäure, löst das hinterbleibende Gemisch der Chlorhydrate in Wasser auf, filtrirt von einem ungelöst bleibenden braunen, amorphen Nebenproducte ab, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Essigsäure hinzu. Dadurch wird die eine Säure sofort fast vollständig niedergeschlagen, während die andere aus der eingeengten Mutterlauge durch verdünnte Salzsäure sich abscheiden läfst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser werden die beiden Säuren in vollständig reinem Zustande erhalten. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Chloramidobenzoësäure krystallisirt in kleinen, weifsen Nadeln, welche selbst kochendes Wasser nur schwer aufnimmt, während sie sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. Der Körper schmilzt bei 212° und läfst sich in höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Derselbe besitzt einen säuerlich bitteren Geschmack und ist nach der Ansicht von Griefs identisch mit der von Hübner und Biedermann[1]) aus p-Chlor-m-nitrobenzoësäure erhaltenen *p-Mono-*

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1867, 410 citirte Abhandlung Derselben.

chlor-m-amidobenzoësäure, $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[4]})$. Die andere, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Chloramidobenzoësäure wird von heifsem Wasser sehr leicht aufgenommen und erscheint daraus in wasserfreien, vier- bis sechsseitigen, weifsen Täfelchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 185°. Sie verhält sich gegen Alkohol und Aether wie die vorige Säure. Ihre sauren Eigenschaften sind viel stärker ausgeprägt als diejenigen der letzteren. Die leichter lösliche Säure wird nämlich durch Essigsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Ihr Geschmack ist sauer. Sehr charakteristisch für diese Säure ist ihre Eigenschaft, sich bei längerem Erhitzen auf einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue, noch nicht näher untersuchte Substanz zu verwandeln. Die Constitution dieser seither noch nicht beschriebenen Chlor-m-amidobenzoësäure ist wahrscheinlich die folgende: $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[2]})$. — *o-Monochlor-m-amidobenzoësäure*. Die Bildung der beiden vorstehend besprochenen Chlor-m-amidobenzoësäuren erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen, gemäfs den Gleichungen: $C_6H_4(COOH)N_3 + 2HCl = C_6H_4(COOH)NH_2 + N_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(COOH)NH_2 + 2Cl = C_6H_3 \equiv [-COOH, -NH_2, -Cl] + HCl$. — Derselbe berichtete über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *aromatische Diamidoverbindungen*. Entgegen Seiner [1]) früheren Angabe lassen sich auch solche Diamidoverbindungen, welche die beiden Amidogruppen in der m-Stellung zu einander enthalten, ohne Schwierigkeit in Diazoverbindungen überführen. Man mufs dabei nur darauf sehen, dafs die salpetrige Säure stets in sehr grofsem Ueberschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen der m-Diamidokörper zusammentrifft. Zur Darstellung von *m-Didiazobenzolverbindungen* (*Tetraazobenzolverbindungen*) stellt man eine etwa 1procentige Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin und eine Lösung von reinem Natriumnitrit vom specifischen Gewichte 1,1 her. Letztere wird mit 1 Vol. verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,15 versetzt und in die Mischung unter starkem Rühren so lange von der Phenylendiaminlösung eingegossen,

1) JB. f. 1884, 818.

bis die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb zu werden beginnt. Das in der Lösung befindliche *salzsaure m-Tetraazobenzol*[1]) konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit noch nicht in festem Zustande erhalten werden. Jedoch liefsen sich das Gold- und das Platindoppelsalz desselben darstellen. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Platinchlorid*, $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].PtCl_4$ (*m-Tetraazobenzolchlorid-Platinchlorid*), scheidet sich aus der obigen Flüssigkeit auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, rundlichen, sehr kleinen Blättchen aus. Es löst sich fast nicht in kaltem Wasser und Alkohol, während es durch die heifsen Flüssigkeiten unter Stickstoffentwickelung zersetzt wird. Beim Erhitzen für sich in trockenem Zustande verpufft der Körper mit grofser Heftigkeit. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Goldchlorid* (*m-Tetraazobenzolchlorid-Goldchlorid*), $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].2AuCl_3$, wird analog dem vorigen Salze erhalten. Es ist ein explosiver, aus kleinen gelben Nädelchen bestehender Niederschlag. Die m-Tetraazobenzolverbindungen gleichen in ihren Umsetzungserscheinungen sehr den einfachen Diazoverbindungen. So zersetzt sich das obige Platindoppelsalz beim Erhitzen mit trockener Soda ähnlich wie das Platinsalz des Diazobenzols, indem gemäfs der Gleichung $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].PtCl_4 = C_6H_4Cl_2 + Pt + 2Cl_2 + 2N_2$ m-Dichlorbenzol sich bildet. Desgleichen stimmen die m-Tetraazobenzolverbindungen in ihrem Vermögen, mit Aminen und Phenolen Azoverbindungen zu erzeugen, mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen überein. So liefert jenes Platinsalz mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin eine schwarzbraune, neutrale, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, kaum krystallinische Substanz, welcher sehr wahrscheinlich die Formel $C_6H_4=(-N=NC_6H_4NH_2)_2$ zukommt. Mit β-Naphtoldisulfosäure liefert das Chloroplatinat des Tetrazobenzolchlorids einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen *Farbstoff* von der sehr wahrscheinlichen Formel $C_6H_4=[-N=NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$. Nach der angegebenen Methode lassen sich auch noch einige andere m-Diamidoverbin-

---

[1]) Der Körper wäre wohl richtiger als *m-Tetraazobenzoldichlorid* und seine Doppelsalze in entsprechender Weise zu bezeichnen! (*B.*).

ungen, wie das *m-Diamidotoluol* vom Schmelzpunkt 99° und das -*Diamidonitrophenol*, $C_6H_2(OH)(NH_2)_2(NO_2)$ [1]), in entsprechende *Tetraazoverbindungen* überführen. Das *Platindoppelsalz* des aus letzterer Verbindung erhaltenen *m-Tetraazonitrophenols* krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, gelben, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen von der Formel $(C_6H_2\equiv[-NO_2,-N=NCl,-O-N=N-])_2 . PtCl_4$. — Zum Schlufs macht Griefs noch einige Bemerkungen über die Diazotirung des *p-Phenylendiamins* [2]). Wird diese nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, so entsteht, wie bereits früher [2]) angegeben wurde, vorwiegend *p-Monoamidodiazobenzol*, welchem jedoch nach Nietzki [3]) mehr oder weniger grofse Mengen p-Tetrazobenzol beigemischt sein können. Zur Reindarstellung des erstgenannten von diesen beiden Körpern führt man das Gemisch in die Golddoppelsalze über und zersetzt diese, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff. Dabei geht das p-Tetraazobenzol fast vollständig in flüchtige Producte über, während das p-Amidodiazobenzol in ein *Chlorhydrat* verwandelt wird. Letzteres hinterbleibt beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung in weifsen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* des p-Amidodiazobenzols hat nicht die früher angegebene Formel $C_6H_4=[-NH_2.HCl, -N=NCl].2AuCl_3$, sondern die einfachere $C_6H_4=[-NH_2.HCl,-N=NCl].AuCl_3$. Wird p-Phenylendiamin in der oben angegebenen Weise diazotirt, so liefert es ausschliefslich *p-Tetraazobenzol*. Das *Chloroplatinat* des letzteren ist ein explosiver, gelber, krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_6H_4=[-N=NCl]_2 . PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe völlig reines p-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 54°). Analog dem Diazobenzol liefert auch das p-Tetrazobenzol ein *Perbromid*, welches rothgelbe krystallinische Körner bildet und beim Eintragen in wässeriges Ammoniak eine mit Wasserdampf leicht flüchtige, sehr explosive, betäubend riechende, neutrale Substanz erzeugt, die sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol löst und aus letzterem in schwach gelblichen, vier- bis sechsseitigen Tafeln

[1]) JB. f. 1870, 545. — [2]) JB. f. 1884, 820. — [3]) In der JB. f. 1884, 1874 citirten Abhandlung.

oder Prismen krystallisirt. Griefs hält den Körper für das dem Diazobenzolimid entsprechende *p-Didiazobenzolimid* (*Hexaazobenzol*), $C_6H_4(N_3)_2$.

O. Wallach[1]) lieferte weitere[2]) Beiträge zur Kenntnifs der *Azo-* und *Diazoverbindungen*. — Dafs das von Demselben früher[3]) beschriebene, durch directe Acetylirung von m-Toluylendiamin erhaltene *Monoacet-m-toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159 bis 160° thatsächlich die Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NHCOCH_{3[4]})$ hat, ergiebt sich aus den folgenden Untersuchungen Maafsen's. Das bei 77,5° schmelzende *Nitrotoluidin* (*o-Mononitro-p-amidotoluol*), $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NH_{2[4]})$[4]), liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die bei 144,5° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NHCOCH_{3[4]})$, und diese bei richtig geleiteter Reduction das obige Monoacet-m-toluylendiamin. Diese Methode ist zur Darstellung des letzteren Körpers zu empfehlen. — Weiter wurde das *p-Mononitro-o-amidotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NO_{2[4]})$, acetylirt und durch Reduction des *Acetylderivates* das *Monoacetyl-m-toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NHCOCH_{3[2]}, NH_{2[4]})$, dargestellt, welches bei 140° schmolz. — Aus beiden *Acet-m-toluylendiaminen* wurden gemischte *Diazoverbindungen* von neuem Typus bereitet, z. B. solche, in welchen die eine Diazogruppe mit einem Amin, die andere mit einem Phenol verbunden ist, von der Formel $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -N{=}NC_6H_4(OH)_{[4]}]$ beispielsweise. Es wurden ferner *Nitroverbindungen* gewonnen, die sich durch eine Art von Stellungsisomerie von einander unterscheiden, welche seither bei *Azofarbstoffen* unbekannt war. Solche durch Stellungsisomerie sich von einander unterscheidende Verbindungen sind beispielsweise die folgenden: $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$ und $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$. — Das bei 77,5° schmelzende, aus dem bei 71° schmelzenden Dinitrotoluol gewonnene *Nitrotoluidin* (*o-Mononitro-p-amidotoluol*[5]) wurde

[1]) Ann. Chem. 234, 350. — [2]) JB. f. 1882, 581. — [3]) JB. f. 1882, 582; f. 1884, 1003. — [4]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — [5]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660.

wa eine Stunde lang mit 1 Thl. Acetanhydrid gekocht, das roduct in kaltes Wasser gegossen und das ausfallende, bald rystallinisch erstarrende Oel aus sehr viel heifsem Wasser mkrystallisirt. Das derart resultirende *Acetnitrotoluidin*, C_6H_3 $(CH_3, NO_2, NHCOCH_3)$, bildete gefiederte, gelbe Nadeln der Blättchen vom Schmelzpunkt 144,5°. Limpricht und Cunerth [1]) hatten 160° angegeben. Durch Reduction des Acet-itrotoluidins (20 g) mit Eisen (20 g) und Essigsäure (50 ccm isessig und 200 ccm Wasser) in der Hitze entsteht *p-Acet-toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159°. Dasselbe scheidet sich us dem heifsem Filtrate beim Erkalten aus und ist nach dem bsaugen und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein. s bildet weifse Nadeln und liefert durch Erhitzen mit Eisessig ne bei 221° schmelzende *Diacetylverbindung.* Durch Diazotiren r *Monoacet-* und Erwärmen der resultirenden *Diazoverbindung* t Wasser entsteht leicht das bei 224 bis 225° schmelzende Acet-nidokresol [2]). — Als das *p-Acet-m-toluylendiamin* (1 Mol.) mit lzsäure (genau 2 Mol.) und wenig Wasser übergossen, in die kalt gehaltene Lösung langsam eine gleichfalls abgekühlte flösung von salpetrigsaurem Natrium (1 Mol.) eingetragen und e erhaltene gelbliche, klare Lösung der Diazoverbindung in ie durch Eis gekühlte Lösung von Dimethylanilin (2 Mol.) in cht zu wenig Alkohol eingetragen wurde, erstarrte nach einiger it das Ganze zu einem Krystallbrei. Ein Rest des entstande-n *p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilins*, $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -N$ $NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$, wird aus dem Filtrate durch asser ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol erscheint die Sub-nz in goldgelben, bei 200° schmelzenden Blättchen. Die mit uren entstehenden *Salze* lösen sich in Wasser mit tiefrother rbe. Aus einer Lösung des Azokörpers in Alkohol oder Ben-fällt trockenes Salzsäuregas das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}N_4O.HCl$, grünlich schimmernden Kryställchen. — Zur Eliminirung der etylgruppe kocht man die Verbindung etwa eine halbe Stunde t 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1:4) am Rückflufskühler,

[1]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1882, 689; f. 1884, 1003.

verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und neutralisirt m
Ammoniak. Darauf wird sofort filtrirt, da sonst grünblaue Farbstoff
entstehen, die Base gepulvert und ausgewaschen, zu wiederholte
Malen in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, schliefslich aus ve
dünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *p-Monoamido*
toluol-o-azodimethylanilin, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}$
$-NH_{2[4]}]$, bildet gelbe, dem Musivgold ähnelnde und bei 145
schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen i
heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol lösen. Säuren erzeuge
tiefrothe, durch viel Wasser zersetzbare *Salz*lösungen. — *Toluol*
o-azodimethylanilin-p-azophenol, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}$
$-N{=}NC_6H_4(OH)_{[4]}]$, wird aus der vorigen Verbindung erhalten
indem man diese in Alkohol löst, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol
Natriumnitrit in möglichst concentrirter Lösung hinzufügt, oder
indem man die Base in einem Ueberschusse starker Salzsäure löst
und ihr nach sehr gutem Kühlen 1 Mol. salpetrigsaures Natrium
in Lösung zusetzt. Das durch Combinirung des Productes mit
Phenol leicht entstehende Toluol-o-azodimethylanilin-p-azophenol
löst sich mit röthlichgelber Farbe in warmen, verdünnten Alkali-
laugen und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Es bildet
in reinem Zustande röthlichgelbe, verfilzte, bei 159 bis 160°
schmelzende Nadeln. In verdünnten Säuren ist dasselbe unlös-
lich. Aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren wird es durch
Wasser wieder abgeschieden. Alkohol, Aether, Chloroform und
Benzol lösen es leicht. — *Toluol-o-azodimethylanilin-p-azo-β-naph-*
tol, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -N{=}NC_{10}H_6(OH)_{[4]}]$, er-
hält man analog dem vorigen Körper. Es ist in Chloroform
schwer löslich. Nebenher entsteht in geringer Menge ein in
Chloroform leichter lösliches *Product*, das nicht untersucht wurde
Der erstere Körper erscheint aus heifsem Chloroform in rothen
bei etwa 244° schmelzenden Nädelchen, die nicht in Wasser
kaum in kaltem Alkohol, mit braunrother Farbe in concentrirter
Schwefelsäure und mit bordeauxrother in concentrirter Salzsäure
löslich sind. — *p-Acetamidotoluol-o-azodiäthylanilin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}$
$-N{=}NC_6H_4N(C_2H_5)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$, wird analog der entsprechen
den, aus Dimethylanilin gewonnenen Verbindung erhalten. Der Kör

per erscheint aus Alkohol in langen, glänzenden, röthlichbraunen, bei 159° schmelzenden Nadeln. Er löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, mit rother Farbe in Säuren. Die *Salze* werden durch viel Wasser zersetzt. — Um *o-Acet-m-toluylendiamin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -NH_{2[4]}]$, zu erhalten, wurde das bei 107° schmelzende *o-Amido-p-nitrotoluol*, $C_6H_3\equiv[-NH_{2[1]}, -CH_{3[2]}, -NO_{2[5]}]$ [1]), eine Stunde mit Acetanhydrid gekocht und das entstehende, bei 150 bis 151° schmelzende *o-Acetamido-p-nitrotoluol* [1]) mit Eisen und Essigsäure reducirt. Zur Ausführung der letzteren Operation wird die Acetylverbindung (10 g) in Alkohol (20 ccm) gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser (100 ccm) Eisenpulver (10 g) eingetragen, zum Sieden erhitzt und ein Gemisch von Eisessig (24 ccm) mit Wasser (etwa 40 ccm) langsam hinzugefügt. Nach beendeter Reduction verjagt man den Alkohol, fällt aus dem Filtrat das Eisen durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium und dampft das neutrale oder schwach alkalische Filtrat auf etwa 100 ccm ein. Es krystallisiren alsdann Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol bei 140° schmelzen und in Alkohol, Aether wie heifsem Wasser löslich sind. Das aus dem *Chlorhydrate* mit Platinchlorid erhaltene, in gelben Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*, $[C_6H_3(CH_3, NHCOCH_3, NH_2).HCl]_2.PtCl_4$, ist schwer löslich. Säuren spalten in der Wärme leicht die Acetylgruppe ab. Wird die Auflösung in kalten Säuren mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so entsteht eine *Diazoverbindung*, welche sich mit Aminen und Phenolen combiniren läfst. In dieser Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten. *o-Acetamidotoluol-p-azodimethylanilin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$, bildet gelbrothe, bei 192° schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether lösen. Der Körper gleicht im allgemeinen Verhalten sehr dem p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilin. *o-Amidotoluol-p-azodimethylanilin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NH_{2[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$, wird aus dem vorigen Körper durch ein halbstündiges Kochen mit

1) Nölting und Collin, JB. f. 1884, 702.

10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), Zusatz von und Neutralisiren gewonnen. Man verfährt dabei wie b Darstellung der isomeren Verbindungen. Das o-Amid p-azodimethylanilin löst sich sehr schwer in heifsem A leicht in Chloroform. Es erscheint in gelbrothen, be schmelzenden Nadeln. Der Körper läfst sich ziemlich diazotiren und das *Diazoderivat* mit anderen Substanzen p — Einige den vorstehend beschriebenen analoge Verbind stellte W. Brafs aus dem *Monoacet-m-phenylendiamin* Wallach und Schulze [1]) dar, und zwar nach den angegebenen Methoden. — *Acetamidobenzol-m-azodimethyl* $C_6H_4=[-NHCOCH_{3[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_{2[3]}]$, erscheint au kohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 184°. Das aus Substanz durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Sch säure und Fällen mit Ammoniak hervorgehende *Amido m-azodimethylanilin*, $C_6H_4=[-NH_{2[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_{2[3]}]$, goldglänzende, bei 165 bis 166° schmelzende, in Alkohol l Blättchen.

Derselbe [2]) berichtete über das Verhalten einiger *Dia Diazoamidoverbindungen*. — Einige der von *monoacetylirten Di* abgeleiteten *Diazoderivate* [3]) zeigten in trockenem Zustan ziemlich grofse Beständigkeit. Die *Bromhydrate* lösten sich s in Wasser und Alkohol, als man dies sonst bei analoge zu sehen gewohnt ist. Wird das (bei 159° schmelzende) *m-toluylendiamin* [3]) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäu gossen und unter Kühlen durch Eis diazotirt, so sche die *Diazoverbindung*, $C_6H_3\equiv[-CH_3, -N=NBr, -NH(COC$ vollständig in gelben Blättchen aus. Als diese Sub Acetanhydrid behandelt wurde, ergab sich der *Körper*, ($=[-OCOCH_3, -NHCOCH_3]$. Mit Nitroäthan lieferte je körper die *Verbindung* $(CH_3)C_6H_3=[-N=NCH(CH_3)NO_2, -$ mit saurem Charakter. — Derselbe stellte ferner du nation von *Aminen der Fettreihe* mit *Diazoverbindunge*

[1]) JB. f. 1882, 584. — [2]) Ann. Chem. 235, 233. — [3]) stehende Abhandlung Desselben. — [4]) Siehe Baeyer und J 1875, 695 f.

Diazoamidoverbindungen dar. Aus *diazotirtem Acettoluylendiamin* wurden mit *Diäthylamin* resp. *Piperidin* die *Verbindungen* $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-N(C_2H_5)_2, -NHCOCH_3]$ und $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-N(C_5H_{10}), -NHCOCH_3]$ gewonnen. Weiter wurden dargestellt die Körper *Toluol-o-* und *p-diazopiperidid*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[2]}$ und $C_6H_4(CH_3)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[4]}$, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[3]}$, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[4]})N=N-N(C_5H_{10})_{[2]}$ u. s. w. Namentlich die aus *secundären Aminen der Fettreihe* gewonnenen gemischten Diazoamidokörper zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser und oft durch grofses Krystallisationsvermögen aus. Die Bildung dieser Producte kann daher zur Befreiung *tertiärer* von *primären* und *secundären Basen* und zur Charakterisirung der beiden letzteren dienen. Auch *Coniïn* und *Glyoxalin* vereinigen sich leicht mit Diazoverbindungen. — Eingehender wurden die mit Hülfe von Piperidin erhaltenen einschlägigen Verbindungen studirt. Als in eine Lösung von $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-NC_5H_{10}, -NHCOCH_3]$ in absolutem Alkohol unter Abkühlen trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde, fiel rasch das krystallinische *Diazochlorid*, $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-Cl, -NHCOCH_3]$, aus, während salzsaures Piperidin gelöst blieb. Die Umsetzung war glatt nach der Gleichung $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-NC_5H_{10}, -NHCOCH_3] + 2HCl = (CH_3)C_6H_3=[-N=NCl, -NHCOCH_3] + NHC_5H_{10}.HCl$ erfolgt. — Als Toluol-p-diazopiperidid (siehe oben) in trockenem Petroleumäther gelöst und trockene Salzsäure über- oder eingeleitet wurde, fiel ein weifses Gemisch einer sehr losen *Salzsäureverbindung* jenes Piperidids und von p-Diazotoluolchlorid aus. — Schon beim Auflösen der hierher gehörigen *Diazoamidoverbindungen* in kalten, wässerigen Säuren zerfallen jene in ihre Componenten. *Benzoldiazopiperidid*, $C_6H_5N=N-N(C_5H_{10})$ [1]), verhält sich in kalter salzsaurer Lösung genau wie Diazobenzolchlorid und giebt mit Platinchlorid sofort eine Fällung von Diazobenzolchloroplatinat. — Derselbe untersuchte ferner die Spaltungen der gemischten *Diazoamidokörper* durch kochende, concentrirte Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12,

[1]) Siehe Baeyer u. Jäger, JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

Brom- und Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gewicht 1,49 resp. 1,96). Die Reaction verlief ziemlich glatt nach der Gleichung $R-N=N-N\overset{||}{R} + 2 HCl = RCl + N_2 + NH\overset{||}{R}.HCl$ u. s. w. Es ergaben sich in dieser Weise mit Leichtigkeit *Mono-Chlor-*, *Brom-* und *Jodbenzol* aus dem Benzoldiazopiperidid, *Chlor-*, *Brom-* und *Jodtoluol* aus Toluoldiazopiperidid, *Chlor-*, *Brom-* und *Jodtoluidin* aus *Acetamidotoluoldiazopiperidid* u. s. w. Wallach hält dafür, daſs diese Umsetzungen sich in manchen Fällen zur Darstellung von *Halogensubstitutionsproducten* eignen werden. Namentlich empfehlen sich in dieser Hinsicht die Paarungsproducte aus Diazosalzen und Piperidin. Werden die gemischten Diazoamidoverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, so entstehen wesentlich *Phenole*. Wird *Benzoldiazopiperidid* mit Ameisensäure erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction. — Die nachstehenden Untersuchungen wurden von O. Wallach und C. Stalars ausgeführt. Zur Darstellung von *Benzoldiazopiperidid*[1] trägt man eine eiskalte, verdünnte, mit 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium diazotirte Auflösung von 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salzsäure langsam in eine verdünnte, wässerige Lösung von 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Aetzkali ein, indem man durch Einwerfen von Eis die Temperatur niedrig erhält. Leitet man in eine Lösung des (bei 43° schmelzenden) Benzoldiazopiperidids in Aether oder Petroleumäther trockenes Salzsäuregas ein, so fällt ein Gemenge von Diazobenzolchlorid und salzsaurem Piperidin aus, welches beim Uebergieſsen mit Alkalilauge wieder Benzoldiazopiperidid liefert. — *Toluol-p-diazopiperidid*, $C_7H_7N=N-NC_5H_{10}$, wird mit Hülfe von p-Toluidin genau analog dem Benzoldiazopiperidid gewonnen. Es erscheint aus Alkohol oder Aether in derben, bei 41° schmelzenden, farblosen Prismen, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und vor allen anderen in Petroleumäther lösen. Aus der Auflösung in Petroleumäther fällt trockenes Salzsäuregas ein Gemisch von p-Diazotoluolchlorid und salzsaurem Piperidin aus. Die Lösung des frisch bereiteten Niederschlages in wenig Wasser erstarrt unter Abscheidung von

---

[1]) JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

diazopiperidid. Aus einer salzsauren Lösung des Toluol-iperidids schlägt Platinchlorid das Chloroplatinat, Cl)$_2$. PtCl$_4$, des p-Diazotoluolchlorids nieder. Wässerige, rte Halogenwasserstoffsäuren reagiren auf Toluol-p-diazo- wie auf das Benzoldiazopiperidid. Es wurden in dieser rgestellt *p-Monochlor-*, *p-Monobrom-* und *p-Monojodtoluol.* e Schwefelsäure erzeugte in der Wärme *p-Kresol.* — *-diazopiperidid* wurde aus diazotirtem o-Toluidin und als ein in Wasser unlösliches Oel erhalten, welches die Reactionen giebt wie das entsprechende p-Derivat. Durch nit concentrirter Salzsäure ergab sich *o-Monochlortoluol.* das aus dem bei 77,5° schmelzenden Nitrotoluidin [1]) lte *o-Mononitrotoluol-p-diazopiperidid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}$ $_{[4]}$=N–NC$_5$H$_{10}$, ist ein Oel. Das aus dem bei 107° nden Nitrotoluidin [2]) erhaltene *p-Mononitrotoluol-o-diazo-* $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[4]})N_{[2]}$=N–NC$_5H_{10}$, erscheint aus Alkohol en, bei 50 bis 51° schmelzenden Krystallen. Beim nit Bromwasserstoffsäure lieferte der Körper leicht das bei elzende *Monobromnitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[2]}, NO_{2[4]})$. — m-Nitroanilin hervorgehende *Mononitrobenzol-m-diazo-* $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}$=N–NC$_5H_{10}$, ist ölförmig und giebt beim n mit concentrirter Jodwasserstoffsäure *m-Monojodnitro-* m Schmelzpunkt 37 bis 38°. — *Benzoldiazoconiin* und *liazoconiin* werden beim Vermischen der entsprechenden bindungen mit Coniinlösungen als in Wasser unlösliche Oele — *Acet-p-toluidin-o-diazobromid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N{=}NBr)_{[2]}$ $H_3)_{[4]}$, wird gewonnen, indem man Acet-m-toluylendiamin, $)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ [3]), mit concentrirter Bromwasser- übergiefst und unter guter Abkühlung eine concen- ung von Natriumnitrit hinzufügt. Das ausfallende gelbe ist sehr beständig. Beim schnellen Erhitzen für sich es, während es beim Erhitzen in einer hochsiedenden ten Flüssigkeit sich langsam zersetzt. So resultirte

---

f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1884, 661. — [3]) Wallach, dieser JB.

beim Erhitzen von 5 g des trockenen Diazobromids mit 20 g Ac
hydrid unter starker Stickstoffentwickelung das *Diacetamidot*
$C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OCOCH_3)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, vom Schmelzpunkt 13
— Beim langsamen Eintragen von 1 Mol. Acet-p-toluidin-o-
bromid in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol. Nitroäthan in
verdünntem Natriumalkoholat fällt *Acet-p-toluidin-o-diazo*
äthan, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-CH(CH_3)NO_2$, als
Niederschlag aus, der sich in Alkali mit rother Farbe leich
löst. Säuren fällen wieder eine rothe, kaum in Wasser, ni
Petroleumäther lösliche Verbindung aus, die aus Aetheral
in schönen, rothen, bei 143° schmelzenden Nadeln ersc
Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung s
keine Zersetzung einzutreten. — *Acet-p-toluidin-o-diazodi*
amid, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-N(C_2H_5)_2$, wurde
Eintragen von Acet-p-toluidin-o-diazobromid in eine kal
äthylaminlösung gewonnen. Es erscheint in farblosen, nadel-
prismaförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 108° und zei
gröfste Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit der nachfolg
Substanz. — *Acet-p-toluidin-o-diazopiperidid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}$(
$-NC_5H_{10})_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, kann analog der vorigen Sub
dargestellt werden. Zweckmäfsiger aber diazotirt man
toluylendiamin in salzsaurer Lösung und trägt die Flüss
in eine wässerige, durch Eis gekühlte Lösung eines Gemis
aus 1 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Piperidin
worauf das obige Product sofort ausfällt. Dasselbe löst sich l
in warmem Alkohol und in Aether, schwer in Petroleumäther,
schmilzt bei 154°. Beim Einleiten von trockenem Salzsäureg
die gut gekühlte, alkoholische Lösung des Körpers fällt g
krystallinisches *Acet-p-toluidin-o-diazochlorid* aus und
saures Piperidin bleibt gelöst. Jenes Diazochlorid, C_6H_3(C
$(N_2Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, ähnelt sehr dem oben erwähnten,
sprechenden Bromide. Ersteres ist aber in kaltem Wasser l
ter löslich. Das trockene Chlorid ist ebenfalls sehr besti

[1]) Nicht 137 bis 138°, wie Maafsen, JB. f. 1884, 1004, ange
hatte.

nd explodirt erst beim Erhitzen. Mit Piperidin erzeugt es sofort as Acet-p-toluidin-o-diazopiperidid. Das Acet-p-toluidin-o-diazohlorid zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verdünntem lkohol theilweise unter Bildung von Acetamidokresol. Beim ochen des vorstehend besprochenen Diazopiperidids mit concenirten wässerigen Halogenwasserstoffsäuren wird ersteres glatt spalten. So erzeugte 25procentige Salzsäure (3 Thle.) bei kurm Erhitzen, bis kein Stickstoff mehr entwich, o-Chloracettoluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ (Schmelzpunkt 105°), d o-Chlor-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$. Bromwasseroffsäure wirkt in ganz analoger Weise ein. Es entsteht Monoomtoluidin, C_7H_8BrN.

W. Städel und H. Bauer[1]) machten Mittheilung über voreilhafte Darstellungsweisen für mehrere *Azoverbindungen*. — m *Diazoamidobenzol* zu erhalten, löst man Anilin (50 Thle.) in oncentrirter Schwefelsäure (15 Thln.) und Wasser (1500 Thln.), etzt bei 27° unter starkem Rühren allmählich eine Lösung von atriumnitrit (18 Thln.) hinzu, indem man durch Einwerfen on Eisstückchen Sorge trägt, daſs die Temperatur zwischen 27 is 30° bleibt. Das Diazoamidobenzol scheidet sich innerhalb) Minuten fast vollständig ab, und zwar in einer Ausbeute von bis 98 Proc. der theoretischen. — Die Darstellung von *midoazobenzol* gelingt sehr einfach in folgender Weise. Man t obiges Diazoamidobenzol (1 Thl.) noch feucht in 2 bis 3 Thln. ilin, setzt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_{10}$ Thl. salzsaures ilin hinzu und erhitzt etwa eine Stunde auf höchstens 40°. ch 24stündigem Stehen der Masse bei Lufttemperatur ist die nlagerung vollendet. Man neutralisirt nun vorsichtig und unter ihlen das freie Anilin mit Salzsäure, wobei das Amidoazobenl in reinem Zustande abgeschieden wird. Man kann auch e sowohl dem freien Anilin als dem Amidoazobenzol entrechende Menge starke Salzsäure resp. einen geringen Ueberuſs an letzterer rasch zusetzen und die heiſs gewordene Flüssigit erkalten lassen. Dabei scheidet sich das Amidoazobenzol in

---

[1]) Ber. 1886, 1952.

schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu die th
retische. — Will man bei der Darstellung des Amidoazoben
die vorherige Erzeugung von Diazoamidobenzol umgehen, so l
man 1 Mol. salzsaures Anilin in etwa 5 bis 6 Mol. Anilin, se
bei 30 bis 40° eine concentrirte Lösung von etwas weniger
1 Mol. salpetrigsaurem Natrium hinzu, läfst etwa 1 bis 2 Stund
bei 40°, dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur steh
und fügt die dem freien Anilin und dem Amidoazobenzol e
sprechende Menge starke Salzsäure hinzu, wobei die Tempera
70° nicht übersteigen soll. Beim Erkalten scheidet sich da
reines *salzsaures Amidoazobenzol* fast in der berechneten Men
aus. — Nach ähnlichen Methoden wurden noch mehrere h
aufgeführte Azoverbindungen dargestellt. Um *m-Mononitrophen*
azodimethylamidobenzol, $(NO_2)C_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2$, zu bereit
mischt man 10 g Dimethylanilin, 11,3 g m-Nitranilin und 4
concentrirte Schwefelsäure mit 600 bis 700 ccm Wasser und tr
bei 27° langsam eine Lösung von 7 g käuflichem Natriumni
in etwa 70 ccm Wasser ein. Der sich sofort abscheidende ro
gelbe Körper wird nach 30 Minuten abfiltrirt, gewaschen u
getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 21 g. Die Verbindu
wird von keinem Lösungsmittel leicht, von Alkohol zieml
schwer aufgenommen. Aus letzterem erscheint sie in schön
rothen, glänzenden, bei 159 bis 160° schmelzenden Blättch
Bei der Behandlung mit der für die totale Reduction berechne
Menge Schwefelammonium in warmer alkoholischer Flüssigkeit,
zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelammonium, e
stehen stets m-Nitroanilin (Schmelzpunkt 114°) und p-Amid
methylanilin. Letzteres ergiebt sich, neben m-Phenylendian
auch bei der Reduction mit Zink und Salzsäure. Die Reacti
flüssigkeit gab mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Chlorkalk o
am besten übermangansaurem Kalium einen schönen bla
Farbstoff, der Seide und Baumwolle direct färbt, und zwar
so schön und echt wie Methylenblau. — *m-Monochlorphenyl*
dimethylamidobenzol, $C_6H_4(Cl)_{[1]}N_{[3]}{=}N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, wird an
der vorigen Verbindung aus m-Chloranilin und Dimethylan
erhalten. Es krystallisirt in schönen, gelben, ziemlich leich

Alkohol löslichen und bei 98° schmelzenden Blättchen. — *m-Mononitrophenylazo-m-chlordimethylamidobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}=NC_6H_3ClN(CH_3)_2$, wird nach demselben Verfahren aus m-Nitranilin und m-Chlordimethylanilin gewonnen. Dasselbe erscheint aus Alkohol in rothgelben, bei 155 bis 156° schmelzenden Blättchen. Bei der Reduction mit Zink und Säure liefert es ein Basengemisch, welches bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium einen schönen blauen *Farbstoff* giebt.

J. Kanonnikoff's [1]) Untersuchungen über *Azoverbindungen mit gemischten* und *substituirten* Radicalen sind auch an anderer Stelle [2]) bekannt gegeben worden. Das Product (Schmelzpunkt 68°) aus *o-Anisidin* und *o-Kresol* [1]) liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls zwei dem Benzidin und Diphenylin entsprechende Derivate.

M. Lange [3]) erfand eine neue Synthese gemischter *Azofarbstoffe* aus *aromatischen Diaminen*. — Wird *Tetraazodiphenyl* [4]) (1 Mol.) mit Carbon- oder Sulfosäuren (1 Mol.) der aromatischen Amine oder Phenole in Gegenwart von Soda in Reaction gebracht, so entstehen ohne Farbstoffbildung [5]) beständige Substanzen. Die mit Hülfe von *Naphtionsäure*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$ (*Naphtylaminmonosulfosäure*), in vorstehender Weise erhaltene Verbindung $\underbrace{C_6H_4-N=N-SO_3-(NH_2)C_{10}H_5N=N-C_6H_4}$, welche das *Anhydrid* einer *Diazoazosulfosäure* ist, löst sich kaum in Wasser, Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Die feuchte Substanz verändert sich sehr langsam bei Abschlufs des Lichtes. Kochen mit Wasser führt sie in die entsprechende *Hydroxylverbindung* über, unter Austritt der Diazogruppe. Beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Beide so erhaltenen Producte sind *Farbstoffe*. — Wird die Diazoverbindung in eine alkalische Lösung eines Phenols, Amins oder einer Phenol- oder Aminsulfosäure eingetragen, so entstehen fast sofort *Disazofarbstoffe* von stark saurem Charakter. Mit Phenol verläuft die Umsetzung

---

[1]) JB. f. 1885, 1067. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 250 (Corresp.) — [3]) Ber. 1886, 1697. — [4]) JB. f. 1884, 815. — [5]) Vgl. Böttiger, JB. f. 1884,

nach der Gleichung $C_6H_4-N=N-SO_3(NH_2)C_{10}H_5N=N-C_6H_4$ + $C_6H_5(OH)$ + $NaOH$ = $C_6H_4N=NC_6H_4(OH), C_6H_4N=NC_{10}H_5(NH_2)SO_3Na$. — Eine Anzahl dieser *Farbstoffe*, welche Baumwolle direct färben, stellt die Firma Ewer und Pick in Berlin schon seit längerer Zeit dar. — Analog wie aus Tetrazophenyl lassen sich aus allen *aromatischen Tetraazoverbindungen*, welche die beiden Diazogruppen in p-Stellung zu einander, resp. zur Bindestelle der beiden Benzolkerne enthalten, derartige *Diazoazoanhydrosulfosäuren* gewinnen.

H. Cornelius und B. Homolka[1]) haben gefunden, daſs sich *Hydroazobenzol* leicht mit den *Aethern* der *Ketonsäuren* [wie *Acetessigäther* und *Acetdicarbonsäure-Aethyläther*[2])], sowie mit *Aldehyden* zu schön krystallisirenden *Verbindungen* vereinigt. Von Denselben wurden die mit Hülfe von Aldehyden gewonnenen Körper näher untersucht, welche Sie *Hydroazoïne* nennen. — Das *Benzhydroazoïn*, $C_6H_5CH=[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Hydrazobenzol mit sehr wenig mehr als 1 Mol. Benzaldehyd auf 120 bis 150°, bis eine Probe beim Uebergieſsen mit Eiswasser sofort erstarrt. Man destillirt den überschüssigen Benzaldehyd im Dampfstrome ab, löst den Rückstand in heiſsem Alkohol und setzt in der Hitze so viel Wasser hinzu, daſs eben eine schwache Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das Benzhydroazoïn in schönen, bräunlichgelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 55° aus. Der Körper entsteht aus je 1 Mol. Benzaldehyd und Hydroazobenzol durch Austritt von 1 Mol. Wasser. — Von weiteren Hydroazoïnen wurden die folgenden dargestellt. — *o-Mononitrobenzhydroazoïn* bildet prachtvolle, gelbrothe, bei 66° schmelzende Tafeln. — *m-Methylbenzhydroazoïn* stellt rothgelbe, bei 64° schmelzende Nadeln vor. — *o-Oxybenzhydroazoïn* bildet gelbbraune, bei 58° schmelzende Täfelchen, *o-Mononitrozimmthydroazoïn* hellgelbe, bei 69° schmelzende Krystalle, *Furfurhydroazoïn* prachtvolle, bei 59° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Ber. 1886, 2239. — [2]) Vgl. H. v. Perger, diesen JB. S. 1036.

J. V. Janovsky[1]) veröffentlichte über *Nitroazokörper* und *romsubstitutionsproducte des Azobenzols.* — Das *β-Trinitroazo-nzol*[2]) (corrigirter Schmelzpunkt 185°) und das bei 165° orrigirt), nicht bei 170°, wie früher[2]) irrthümlich angegeben ırde, schmelzende *α-Trinitroazobenzol* (beide aus Di-p-dinitro-obenzol) lösen sich in Alkohol und Aether schwer, in Aceton cht. Das α-Derivat ist leichter in heifsem Alkohol löslich das β-Derivat. Beide Körper geben in alkoholischer Lö-ng beim Kochen mit Natriumhydrat und wässerigem Schwefel-mmonium die für die Nitroverbindungen des Azobenzols charak-ristische Blaufärbung[3]). — Läfst man rauchende Salpetersäure f *p-Mononitroazobenzol*[4]) einwirken, so entstehen zwei, durch ifsen Alkohol oder Aceton von einander trennbare Nitro-rivate. Das leichter lösliche ist mit dem bei 114,3° (corrigirt) hmelzenden *Trinitroazobenzol* von Petriew[5]) identisch. Da es im Reduciren p-Phenylendiamin neben einem noch zu unter-chenden *Triamidobenzol* ergiebt, so hat es die Constitution $O_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=NC_6H_3(NO_2)(NO)_2$. Dieses Trinitroderivat liefert i der Reduction mit Schwefelammonium und Natronlauge eine arakteristische olivengrüne Färbung, die später in Olivenbraun bergeht. Das in Alkohol und Aceton schwerer lösliche zweite rinitroderivat bildet sich in viel geringerer Menge als das vorige. s ist schwefelgelb und erscheint aus Eisessig und heifsem ceton in brillantglänzenden, rhombischen, bei 176° (corrigirt) hmelzenden Tafeln mit den Combinationen $\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, P, ∞P nd $\infty\breve{P}\infty$. Der Körper ergiebt in alkoholischer Lösung mit atriumhydrat und Ammoniumhydrosulfid eine olivengrüne, dann ine braungelbe Färbung. Er erwies sich als identisch mit em einen (α-) der durch Nitrirung des Di-m-dinitroazo-nzols[6]) erhaltenen *Trinitroazobenzole*[7]). Er hat die Constitution $O_2)_{[3]}C_6H_4N=NC_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ — *Di-m-p-trinitroazobenzol.* s bei 112° und das bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 124; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93. — [2]) JB. 885, 1062. — [3]) Daselbst S. 1063. — [4]) Daselbst S. 1060. — [5]) JB. f. , 778. — [6]) JB. f. 1885, 1061. — [7]) Daselbst S. 1065.

geben bei reservirter Reduction intensiv gelbe *Triamidoazobenzole*. — *Di-m-dinitroazobenzol*[1]) liefert mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,51 zwei Nitroderivate[2]), die man am besten durch heifses Aceton von einander trennt. Das schwerer lösliche stellt das soeben erwähnte, bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol, $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N{=}NC_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$, vor. Das zweite, in Aceton oder Eisessig leicht lösliche Product (β-)[2]), — ebenfalls ein *Trinitroazobenzol* — bildet orangegelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 126,8° (corrigirt) schmelzende Prismen. Mit Ammoniumhydrosulfid und Alkali giebt dieser Körper eine grünblaue Färbung, die leicht in Braungrün übergeht. Mit Aceton und Natronlauge entsteht eine violette Färbung. Die Constitution dieses Trinitroazobenzols ist $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N{=}NC_6H_3(NO_2)_{[2\ od.\ 5\ od.\ 6]}(NO_2)_{[3]}$. Wird in eine Lösung von Azobenzol in überschüssigem Eisessig bei 40 bis 50° etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,52 eingetragen, so erfolgt eine stürmische Reaction und es scheidet sich ein neues *(o-)-Mononitroazobenzol* in rothen Nadeln aus. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° (corrigirt), von welchen sich 0,380 Thle. in 100 Thln. Alkohol und 4,411 Thle. in 100 Thln. Aceton lösen. Auch Aether nimmt es leicht auf. Die heifse alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge olivengrün. Die alkalisch gemachte wässerige Lösung wird durch Ammoniumsulfhydrat chromgrün gefärbt. Die Farbe geht später durch Olivengrün in Rothgelb über. Das bei partieller Reduction dieses Körpers entstehende *Amidoazobenzol* ist weniger intensiv gelb als p-Amidoazobenzol. Sein *Chlorhydrat* stellt rubinrothe Prismen vor mit azurblauem Metallglanz. Bei völliger Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehen Anilin und o-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 101 bis 103°). Das neue Nitroazobenzol hat also die Constitution $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[2]}$. Mit concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,51) giebt dasselbe ein in seideglänzenden, langen, gelben Nadeln krystallisirendes *Nitroproduct* (*Nitroazooxybenzol?*)

---

[1]) JB. f. 1885, 1061. — [2]) Daselbst S. 1065.

vom Schmelzpunkt 157°, das sich in warmem Alkohol und Aceton löst. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht eine blaue, bald rothviolett werdende Lösung. Verdünntere Salpeteräure (specifisches Gewicht 1,4) liefert mit *o-Mononitroazobenzol* in *asymmetrisches Dinitroazobenzol.* Wird o-Nitroazobenzol mit alpetersäure vom specifischen Gewicht 1,3 behandelt und ihr achher solche vom specifischen Gewicht 1,51 hinzugefügt, bis Alles elöst ist, so fällt nach einigen Stunden das asymmetrische Diitroazobenzol in langen, orangerothen, bei 214° (corrigirt) hmelzenden Nadeln aus, die sich aus siedendem Aceton in erlmutterglänzenden, flachen Nadeln abscheiden. Heifser Alkohol ist sie nur schwer. Alkoholische Natronlauge färbt das Product laugrün, in Gegenwart von Ammoniumhydrosulfid blau. Die arbe geht in letzterem Falle allmählich in Violettblau über. as aus diesem asymmetrischen Dinitroazobenzol hervorgehende *iamidoazobenzol* unterscheidet sich wesentlich von dem aus i-p-dinitroazobenzol [1]) entstehenden. Bei völliger Reduction des symmetrischen Dinitroazobenzols mit Zinn und Salzsäure bilden ich zwei Chlorhydrate. Das in concentrirter Salzsäure schwerer ösliche der letzteren ist salzsaures p-Phenylendiamin. Das ndere war wahrscheinlich o-Phenylendiaminchlorhydrat. Dem initroazobenzol käme demnach die Formel $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}$ $=N_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[2]}$ zu, eines *o-p-Dinitroazobenzols.* Die Lösung des initrokörpers in Aceton wird auf Zusatz von Natriumhydrat rothviolett. Die Farbe geht nach und nach in Bordeauxroth über. — Ein gleichfalls *asymmetrisches Dinitroazobenzol* hat Janovsky als Nebenproduct bei der Nitrirung [2]) der Azobenzol-p-monosulfosäure erhalten. Beim Verdampfen der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein in Wasser nicht, in heifsem Alkohol leicht und in Aceton noch leichter lösliches Harz aus. Die Menge des Harzes vermehrt sich mit der Dauer des Einampfens. Es entsteht wahrscheinlich durch Verdrängung der ulfogruppe und darauf folgende Nitrirung im zweiten Kerne. urch Umkrystallisiren des Harzes aus siedendem Aceton resultirt

---

[1]) JB. f. 1885, 1061. — [2]) JB. f. 1882, 598.

das neue asymmetrische Dinitroazobenzol in schönen, orange-
rothen bei 211° (corrigirt) schmelzenden Blättern. Der Körpe
giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure p-Phenylend
und eine noch näher zu untersuchende Base. Dieses Di
azobenzol hat wahrscheinlich die Constitution $(NO_2)_{[3]}C_6$
$=NC_6H_4(NO_2)_{[4]}$. Es giebt mit einer alkalischen Lösung
Ammoniumsulfhydrat eine dauernd blaue Lösung. — Das
dinitroazobenzol und die zwei hier besprochenen asymmetris
Dinitroazobenzole zeigen in der Kälte gegen Ammoniumhy-
sulfid und Natronlauge ein verschiedenes Verhalten. Das ers
Product giebt schon mit einigen Tropfen der Reagentien
Blaufärbung, während die beiden anderen einen grofsen Ue
schufs der Reagentien erfordern. Alkoholische Natronlauge g
das bei 211° (corrigirt) schmelzende *m-p-Dinitroazobenzol* ni
an. Die Lösung in Aceton wird durch Alkalien violettroth gefä
— Wird Azobenzol in der Hitze nitrirt, so entsteht ein weite
Dinitroazobenzol, welches in seideglänzenden, asbestähnliche
blafs schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185° (corrigirt
krystallisirt. Der Körper löst sich leicht in Aceton, schw
in Alkohol. Mit Ammoniumsulfhydrat und Natriumhydrat gieb
er eine Blaufärbung, welche rasch in Braun übergeht. — Zum
Schlusse dieses Theiles der Abhandlung giebt Janovsky ein
Zusammenstellung aller bisher durch directe Nitrirung d
Azobenzols erhaltenen *Nitrokörper*. Aus derselben ist Folgend
nachzutragen. Das *Mono-p-nitroazobenzol*[1]) schmilzt bei 140
(corrigirt). Das *Di-p-dinitroazobenzol*[2]) giebt mit Ammoniu
sulfhydrat und Natriumhydrat eine Blaufärbung, die bei lä
gerem Stehen in Purpurfarbe übergeht. *Di-m-dinitroazobenz*
giebt bei gleicher Behandlung eine blauviolette Farbe. — De
selbe hat durch Versetzen einer Lösung von Azobenzol (1 Th
in Eisessig mit Brom (1 Thl.) und acht- bis zehntägiges Stehe
lassen, besser durch kurzes Erwärmen im Wasserbade, Fällen m
Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zwei *Mo*
bromazobenzole erhalten. Das leichter lösliche bildete goldgel

---

1) JB. f. 1885, 1060. — 2) Daselbst S. 1061.

brillantglänzende, flache, rhombische, bei 85° (uncorr.) schmelzende Nadeln. Das schwer lösliche zweite Product erscheint aus heifsem Alkohol in sattgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 187°. Läfst man das Brom einwirken, bis die braunrothe Farbe der Lösung verschwunden ist, so entsteht ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes *Bromhydroazobenzol*.

J. V. Janovsky und L. Erb[1]) machten Mittheilungen zur Kenntnifs der directen *Brom-* und *Nitrosubstitutionsproducte* der *Azokörper*. — Nach Eintragen der berechneten Menge Brom in eine mäfsig erwärmte Lösung von *Azobenzol* in Eisessig und weiterem Erwärmen fällt beim Abkühlen ein Gemisch von Bromiden aus. Wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so entstanden leicht Hydrazobenzole und substituirte Benzidine. Wenn man die erwähnten Bromide mit Wasser fällt und mit Alkohol behandelt, so hinterbleibt *Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[2]}$[2]), das aus heifsem Alkohol in goldglänzenden, bei 187° (corr.) schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure geht schwer vor sich und liefert Anilin neben o-Amidobrombenzol (o-Bromanilin) vom Schmelzpunkt 29 bis 30°. Die alkoholischen Mutterlaugen vom o-Monobromazobenzol enthalten neben diesem Körper noch zwei Bromide, von denen nur das eine schon früher[2]) erhalten worden war. Zur Trennung der beiden Bromide von einander unterwirft man dieselben der fractionirten Krystallisation aus Weingeist von ? bis 82 Proc. Das in letzterem schwerer lösliche Product ist p-*Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}$, das leichter lösliche m-*Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[3]}$. Das bei 85° schmelzende p-Derivat erscheint aus Alkohol, Aceton und Aether in brillantglänzenden, goldgelben Nadeln. Es liefert leicht ein *Hydrazobrombenzol*, das weifse, brillantglänzende Nadeln bildet. Bei völliger Reduction entstehen Anilin und p-Bromanilin (Schmelzpunkt 63°). Die Ausbeute an p-Bromazobenzol ist stets ... tend gröfser als diejenige an o-Bromazobenzol, namentlich

---

[1]) Ber. 1886, 2155. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung von ...ovsky.

wenn die Lösung in Eisessig bei der Einwirkung des Broms concentrirt war. Aus der Mutterlauge vom p-Bromazobenzol scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das m-Monobromazobenzol in orangegelben, grofsen, bei 53 bis 55° schmelzenden Blättchen ab. Dasselbe ist leicht löslich und kann unzersetzt verflüchtigt werden. Bei völliger Reduction giebt diese Verbindung Anilin und m-Bromanilin (Schmelzpunkt etwa 17°). — Für *Nitroazoverbindungen* ist das Verhalten bei der theilweisen Reduction mit Ammoniumsulfhydrat in warmer, alkalischer, weingeistiger Lösung charakteristisch. Dabei geben alle Nitroazokörper blaue, grüne oder violette Färbungen. Diese Färbungen scheinen von der Constitution der angewandten Nitroazoverbindungen abzuhängen. *o-Mononitroazobenzol* [1]) (Schmelzpunkt 127°) giebt in alkoholischer, mit wässeriger Natronlauge versetzter Lösung beim Erwärmen mit Ammoniumhydrosulfid eine grüne, *p-Mononitroazobenzol* [2]) eine beständige schön blaue Färbung. Das bei 112° schmelzende *Trinitroazobenzol* von Petriew [3]), $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N{=}NC_6H_3{=}[-NO_{2(1)}-NO_{2[3\,od.\,5]}]$ [1]), lieferte bei derselben Reaction eine grüne Färbung, *o-Di-m-nitroazobenzol* ebenso. Eine weitere charakteristische Reaction der Nitroazokörper ist die folgende. Beim Versetzen der Lösungen in Aceton mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge entstehen schöne, violette oder rothbraune Färbungen. Auch *Dinitrobenzole* geben diese Reaction, wahrscheinlich unter Bildung von complicirten *Chinolinderivaten*. — Die oben erwähnte Blau- oder Grünfärbung der alkoholischen Lösungen von Nitroazokörpern mit Natronlauge und Ammoniumsulfhydrat ist auf die Bildung von Nitrolsäuren zurückzuführen. — Das aus dem o-Nitroazobenzol durch theilweise Reduction hervorgehende *o-Monoamidoazobenzol* gleicht sehr dem gewöhnlichen p-Amidoazobenzol, ist aber in Petroleumäther fast unlöslich. Die *Salze* des ersteren sind heller roth, leichter löslich und anders krystallisirt als die Salze des letzteren.

---

[1]) Siehe die vorstehende Abhandlung (Janovsky). — [2]) JB. f. 1886, 1060. — [3]) JB. f. 1870, 778.

R. J. Friswell und A. G. Green[1]) erörterten die Constitution des *Diazoamidobenzols* (*Diazobenzolanilids*[2]). Dafs letzteres die Formel $C_6H_5-N_2-NHC_6H_5$ hat, beweist der Umstand, dafs sich sehr leicht das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Alkoholradicale ersetzen läfst, unter Bildung von Verbindungen, $C_6H_5N_2-NRC_6H_5$, die alle Eigenschaften des ursprünglichen Diazoamidobenzols aufweisen und bei der Zersetzung durch überschüssige Säure ein Diazobenzolsalz und ein alkylirtes Anilin, C_6H_5NHR, liefern. Von den möglichen beiden Formeln $C_6H_5-N(\equiv N)-NHC_6H_5$ und $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$ für das Diazoamidobenzol erachten Dieselben die letztere als die wahrscheinlichere, weil der Körper durch alkalische Reductionsmittel kaum angegriffen wird. — *Diazobenzolmethylanilid* (*Methyldiazoamidobenzol*), $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5$, wird erhalten, indem man in eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) eine heifse Lösung von Diazoamidobenzol (200 g) in absolutem Alkohol (500 ccm) einträgt und nach fast vollständigem Erkalten Methyljodid (170 g) hinzufügt. Es tritt sofort eine energische Reaction ein. Nach Verlauf derselben erhitzt man noch eine bis zwei Stunden lang, destillirt die Hälfte des Alkohols ab, fällt mit Wasser und trocknet das Oel über Chlorcalcium. Der Körper läfst sich nicht zum Erstarren bringen. Er ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig. Ueberschüssige kalte Salzsäure spaltet ihn in Monomethylanilin und Diazobenzol. In der Hitze entsteht aus letzterem Phenol. Jene Spaltung erfolgt gemäfs der Gleichung $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NHCH_3$. — Um *Diazobenzolbenzylanilid* (*Benzyldiazoamidobenzol*), $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5$, darzustellen, versetzt man eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) mit einer heifsen Auflösung von Diazoamidobenzol (200 g) in Alkohol (500 ccm) und erhitzt das Gemisch eine bis zwei Stunden mit Benzylchlorid (140 g). Das durch Wasser ausgefällte Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten und wird durch einmaliges Krystallisiren aus Al-

[1]) Ber. 1886, 2034; Chem. Soc. J. 49, 746. — [2]) JB. f. 1885, 1048.

kohol rein gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton bildet es schöne, gelbe, bei 81° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die sich sehr leicht in Aceton, mäfsig in Alkohol, nicht in Wasser lösen und beim Erhitzen explodiren. Ueberschüssige Salzsäure spaltet es in gelinder Wärme in Benzylanilin und Diazobenzol, gemäfs der Gleichung $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NH(C_7H_7)$.

N. Moltschanowsky[1]) studirte die Einwirkung von *Ozon* auf *Azobenzol*. Es gelang Ihm, im Gegensatze zu den Angaben Saarbach's[2]), nicht, durch längeres Einleiten von Ozon bei 70° in mit sehr schwacher Natronlauge überschichtetes, geschmolzenes Azobenzol auch nur Spuren von *Mononitrobenzol* zu erhalten.

E. Mentha und K. Heumann[3]) untersuchten von Neuem[4]) Derivate des *p-Monochlorazobenzols*, $C_6H_5N=NC_6H_4Cl$. Als letzteres in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und wenig Schwefelsäure in der Kälte behandelt wurde, ergab sich ein weifses, in Wasser fast unlösliches Zinndoppelsalz. Durch Verjagen des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des alkalisch gemachten Filtrates mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren resultirte eine gelbe, ölige Base. Das *Chlorhydrat*, $(NH_2)C_6H_4-C_6H_3(Cl,NH_2)\,.\,2HCl$, der letzteren bildete weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die aus diesem Salze mit Ammoniak als hellgelbes, amorphes Pulver gefällte Base (*Monochlordiamidodiphenyl*) verharzt beim Filtriren mehr oder weniger. Sie war nicht krystallisirt zu erhalten. Auch das *Platindoppelsalz*, welches sich in Krystallen ausscheidet, veränderte sich leicht. Anilin und p-Chloranilin entstanden nicht neben obiger Base. — Wenn p-Monochlorazobenzol mit 15 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure behandelt wird, so entsteht *p-Monochlornitroazobenzol*, $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4Cl$[4]). Dieses wurde nach dem Fällen durch Wasser aus

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 876. — [2]) Ber. (Ausz.) 1882, 383. (In den JB. nicht übergegangen.) — [3]) Ber. 1886, 2970. — [4]) Dieser JB. S. 1032.

Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Es bildete feine, blaſsgelbe, bei 132,5° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und heiſsem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether lösten. Bei der Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure resultirten p-Chloranilin (Schmelzpunkt 70 bis 71°) und p-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 140°). Hiernach kommt dem p-Mononitrochlorazobenzol die Constitution $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4Cl_{[4]}$ zu. — Erhitzt man p-Monochlorazobenzol (4 g) mit 10 procentiger, rauchender Schwefelsäure (90 g) kurze Zeit auf 60 bis 70°, bis sich eine Probe des Productes klar in Wasser löst, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus letzterem mehrmals um, so ergiebt sich *p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4Cl$ [1]), in schönen, braunen, bei 148° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln. Diese Säure zersetzt die Chloride und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Bei der Reduction der Sulfosäure mit Zinnchlorür entstanden Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) und p-Chloranilin. Der p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure kommt somit die Constitution $(SO_3H)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4Cl_{[4]}$ zu. Das ziemlich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser und in Alkohol lösliche *Natriumsalz*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_3Na)$, erscheint aus heiſsem Wasser in groſsen, orangegelben, perlmutterglänzenden Blättchen oder kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_8N_2ClSO_3)_2Ba$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in fleischfarbigen, wasserfreien, glänzenden Nadeln. Die *Salze* mit Kalium, Magnesium, Calcium, Silber, Eisen und Chrom bilden weiſse bis dunkelgelbe Nadeln. Das Kupfersalz krystallisirt in schönen, grünen Blättchen. Diese sämmtlichen Salze lösen sich sehr schwer in Wasser. — Aus dem bei 120° getrockneten Natriumsalze der Sulfosäure ergab sich durch Erhitzen mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur das *p-Monochlorazobenzolsulfochlorid*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2Cl)$. Zur Isolirung des letzteren wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Aus letzterem krystallisirte die Verbindung

---

[1]) Dieser JB. S. 1032.

in schönen, glänzenden, rothen, bei 130° schmelzenden *Prismen*, welche sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösten. Beim Kochen mit Wasser wird die Sulfosäure zurückgebildet. — Trockenes, überschüssiges Ammoniakgas scheidet aus der rothen ätherischen Lösung des Sulfochlorids allmählich das *p-Monochlorazobenzolsulfoamid*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2NH_2)$, in gelbbraunen Kryställchen ab. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet gelbbraune, bei 211° schmelzende Prismen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und kaltem, leichter in heifsem Alkohol.

Dieselben [1]) machten ferner Mittheilungen über *p-Monochlorazo-* und *-hydroazobenzol*, sowie über das Verhalten des letzteren gegen Säuren. — Zur Darstellung des ersteren wurde salzsaures p-Amidoazobenzol (100 g) in concentrirter Salzsäure (220 ccm) und Wasser (2000 ccm) vertheilt, unter Abkühlen allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit (20 g) hinzugefügt, nach einigem Stehenlassen das Filtrat in eine siedende Lösung von Kupferchlorür (40 g) in concentrirter Salzsäure (360 ccm) langsam einfliefsen lassen, einige Zeit weiter gekocht und filtrirt. Den schwarzen Niederschlag behandelt man zunächst mit starker Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, zieht ihn mit heifsem Alkohol aus und behandelt die Lösung wiederholt mit Thierkohle. Die aus derselben auskrystallisirenden gelbbraunen, schön diamantglänzenden Blättchen von p-Monochlorazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_4Cl$, schmolzen bei 88 bis 89° und liefsen sich sublimiren. Der Körper löst sich leicht in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem, ferner leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in warmer, concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnten Säuren und in Alkalien. Beim gelinden Erwärmen des Körpers mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine bei 14[?]° schmelzende *Monosulfosäure* [2]), deren *Salze* schön krystallisiren. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein bei 132,5° schmelzendes, hellgelbe Nädelchen vorstellendes *Nitroderivat* [3]). Wird *p-Diazoazobenzolchlorid* mit einer auf — 8° abgekühlten, [...]

---

[1]) Ber. 1886, 1686. — [2]) Dieser JB. S. 1031. — [3]) Dieser JB. S. 10[..].

saurer Kupferchlorürlösung versetzt, so entsteht, ohne Entweichen von Stickstoff, ein brauner, kupferhaltiger Niederschlag. Dieser erleidet, nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser, schon beim Liegen über Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abscheidung von p-Monochlorazobenzol. — Zur Ueberführung in *Monochlor-p-hydroazobenzol* wurde das p-Monochlorazobenzol in Alkohol gelöst, Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet und vorsichtig Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Es schieden sich alsdann schöne, lange, weifse, bei 89 bis 90° schmelzende Nadeln aus. Diese oxydirten sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht und verwandelten sich an der Luft in das Chlorazobenzol zurück. Der Hydrokörper ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Als derselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt wurde, ergab sich obiges Monochlor-p-azobenzol. Neben diesem waren *Anilin* und *p-Monochloranilin* (Schmelzpunkt 70 bis 71°) entstanden. Um diese letzteren Basen von einander zu trennen, wurde das schwefelsaure Filtrat vom Chlorazobenzol mit Natronlauge versetzt, das Basengemisch mit einer Zinkvitriollösung erwärmt und das dabei ungelöst bleibende p-Monochloranilin mit Aether ausgezogen. Die wässerige Lösung enthielt das Anilin. Die Spaltung der Hydroazoverbindung erfolgte glatt nach der Gleichung $2(C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_4Cl) = C_6H_5N{=}NC_6H_4Cl + C_6H_4(Cl)_{[4]}(NH_2)_{[1]} + C_6H_5NH_2$.

Dieselben [1]) haben endlich *p-Cyanazobenzol*, $C_{13}H_9N_3$, dargestellt, indem Sie p-Amidoazobenzolchlorhydrat (40 g) in ihrer [2]) früheren Weise diazotirten und die erhaltene Lösung in eine auf 90° erhitzte Auflösung (600 ccm) von schwefelsaurem Kupfer (100 g krystallisirtes Salz) und Cyankalium (112 g von 90 Proc. Gehalt) langsam eintropfen liefsen. Es entwich Stickstoff und es bildete sich ein anfangs heller, schliefslich dunkelbraun werdender Niederschlag. Dieser wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und dann der Sublimation unterworfen. Dabei ergab sich das Cyanazobenzol

---

[1]) Ber. 1886, 3022. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

in braungelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 100 bis 101° schmolzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Er ist an der Luft sehr beständig. Das reine Product liefert bei dreistündigem Kochen mit mäfsig concentrirter Kalilauge ziemlich leicht die *p-Azobenzolmonocarbonsäure*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4(CO_2H)$, deren *Kaliumsalz* aus dem braungelben Filtrate beim Erkalten in glänzenden, braungelben Nadeln herauskrystallisirt. Aus dem mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Salze ergab sich durch Fällen mit Salzsäure und Krystallisiren aus Alkohol die Carbonsäure in braunen, langen, diamantglänzenden Prismen. Dieselbe ist auch in Aether und warmem Benzol löslich. Sie färbt sich oberhalb 210° dunkel und zersetzt sich. Beim Glühen mit Kalk lieferte sie eine in langen, hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung, anscheinend *Azophenylen*, $C_{12}H_8N_2$, vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das *Kaliumsalz*, $C_{13}H_9N_2O_2K$, der Carbonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und erscheint daraus wasserfrei. Auch Alkohol nimmt es auf. Das *Baryumsalz*, $C_{26}H_{18}N_4O_4Ba$, stellt blasse, braungelbe, wasserfreie, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Nadeln vor. Das *Ammonium-* und *Natriumsalz* bildet gelblichweifse Nadeln. Das *Magnesiumsalz* ist weifs, das *Blei-* und *Silbersalz* gelblich, das *Eisenoxydsalz* bräunlich.

C. H. Matthiefsen und W. G. Mixter[1]) haben *p-Dibrom-o-azoacetanilid* in folgender Weise dargestellt: p-Bromanilid wurde nitrirt, das aus Alkohol umkrystallisirte *p-Monobrom-o-nitroacetanilid* (40 g) in wenig heifsem Alkohol gelöst und in der Hitze mit starker, wässeriger Ammoniaklösung und viel platinirtem Zinkstaub versetzt. Nach $^1/_2$ stündiger Digestion filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol, behandelt ihn dann mit verdünnter Salzsäure und wäscht ihn gründlich mit Wasser und Alkohol aus. Sein Gewicht betrug alsdann in trockenem Zustande 10 g. Das Filtrat gab bei weiterer Behandlung mit Zink keine Fällung mehr. Der Niederschlag hatte annähernd

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 347.

Zusammensetzung $(C_6H_3Br=N-NHC_2H_3O)_2$, nachdem er mit centrirter Salzsäure vier Stunden auf 100° in geschlossenen hren erhitzt worden war. Das so resultirende p-Dibrom-o-azo-tanilid besitzt eine hellrothe Farbe, ist unlöslich in Alkohol, loroform und Eisessig. Es schmilzt bei 280 bis 282° und wird rch kochende, alkoholische Kalilösung schwer verseift, wobei dunkelrother, schwach basischer, in Alkohol löslicher Körper tsteht. Reines *p-Dibrom-o-azoanilin* war in dieser Weise nicht erhalten.

P. P. Cleve [1]) untersuchte die Einwirkung von *Benzaldehyd* f *Hydroazobenzol*. Beim Kochen am Rückflufskühler entstand *zobenzol*. Wird Chlorzink zugesetzt, so erfolgt in der Hitze ne lebhafte Reaction. Das Hauptproduct der letzteren kry-allisirt aus Benzol oder Chloroform in gelben, glänzenden, hwer löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 232°. Salzsäure altet das Product in Benzaldehyd und Benzidin. Der Körper fst sich auch aus Benzaldehyd und *Benzidin* erhalten [2]). Er t *Benzylidenbenzidin*, $C_{12}H_8(NC_7H_6)_2$.

A. Müller [3]) beobachtete bei Einwirkung von *Acetessig-ther* auf *Hydroazobenzol*, $C_6H_5NH-NHC_6H_5$, die verhältnifs-äfsig leichte Bildung von Alkohol neben einem Condensations-roducte, welches ein am Stickstoff *phenylirtes Chinizin*, C_6H_4 $[-N-NC_6H_5-C(CH_3)-CH=C(OH)-]$, vorstellt. Man erhitzt zur Darstellung des letzteren 5 g Hydroazobenzol mit 15 g Acetessig-ther im geschlossenen Rohre etwa drei Stunden auf 100 bis 50°, läfst die braune Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure rdunsten und wäscht die Krystalle mit wenig Alkohol. Die-lben schmelzen bei 120°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, mlich schwer in Wasser. Die aus Wasser umkrystallisirte bstanz enthält Krystallwasser (1/2 Mol.). Dieselbe hat gleich-tig schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Sie t sich in saurem oder alkalischem viel leichter als in reinem

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 188 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1878, 614. — er. 1886, 1771.

Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten stets unverändert wieder aus. Salze entstehen also nicht. Aus einer heifsen, salzsauren Lösung der Verbindung scheidet sich nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten das *Chloroplatinat* in goldgelben Blättchen aus.

H. v. Perger[1]) hat auf *Hydroazobenzol Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* einwirken lassen. Erstere beiden Körper reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander. Erhitzt man aber 1 Mol. Hydroazobenzol mit 1,5 bis 2 Mol. Acetessigäther vier bis fünf Stunden auf 120°, zieht die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze mit kochender, verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das heifse Filtrat mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus und läfst die Lösung erkalten, so scheidet sich *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, $C_6H_4=[-N-N(C_6H_5)-C(CH_3)-CH_2-CO-]$, in Krystallen ab. Das wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirte Product bildet schöne, weifse, bei 122° schmelzende Nadeln. 10000 Thle. Wasser von 22° nehmen 4,8 Thle. davon auf. Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton lösen leicht, Aether und Benzin bei gewöhnlicher Temperatur schwer. Kaliumdichromat reagirt nicht auf die essigsaure Lösung des Körpers, ebensowenig Brom auf die alkoholische. Die Verbindung ist eine einsäurige, schwache Base. Sie löst sich in wenig concentrirter Salzsäure. Die Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Das entstandene *Chlorhydrat* wird durch Wasser, namentlich in der Hitze, zersetzt. Aehnlich ist das Verhalten der Base gegen concentrirte Schwefelsäure. In alkoholischer Lösung verhält sich der Körper gegen Eisenchlorid genau wie das Antipyrin. Eine verdünnte salzsaure Lösung giebt mit wenig salpetrigsaurem Natrium eine schwach grünliche Färbung und gelbgrünliche Flocken. Löst man die obige Base in wenig concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 20 procentigem Alkohol bis zur klaren Auflösung und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 191.

kam, so fällt eine allmählich erstarrende, gelblichgrüne Masse aus. Das Product giebt mit phenolhaltiger Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. Obige Base liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, welches aus stark salzsaurer, alkoholischer Lösung umkrystallisirt werden kann. — Wenn man den *Aethyläther* (2 Mol.) der *Acetondicarbonsäure* [1]) mit *Hydroazobenzol* (1 Mol.) drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt, das ölige, braune Product mit Natronlauge erhitzt, bis kein Alkohol mehr auftritt, die braune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausfallende Harz für sich im Oelbade erhitzt, das Product mit verdünnter Salzsäure auskocht und die beim vorsichtigen Neutralisiren des Filtrates mit Ammoniak resultirenden Nadeln in gleicher Weise reinigt wie das *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, so ergiebt sich wiederum letzterer Körper.

Derselbe [2]) studirte weiter [3]) die Einwirkung von *Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäureäthyläther* auf *Hydroazoverbindungen*. — H. v. Perger [3]) hat schon vor der Veröffentlichung von A. Müller [4]) „über die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydroazobenzol“ kurz über obigen Gegenstand berichtet und auf jene allgemeine Reaction ein amerikanisches Patent genommen. Die Angaben Müller's weichen von den Beobachtungen v. Perger's in einzelnen Punkten ab. — Der Schmelzpunkt des reinen Reactionsproductes aus Acetessigäther und Hydroazobenzol — *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizins* — liegt nicht bei 120°, sondern bei 122° [3]). Der Körper krystallisirt im Gegensatz zu Müller's Angabe wasserfrei, hat also die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ und nicht $(C_{16}H_{14}N_2O)_2 . H_2O$. — Auch die aus ihrem durch Condensation von Acetondicarbonsäureäthyläther und Hydroazobenzol leicht zu erhaltenden *Aether* durch Verseifen hervorgehende *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure* liefert jenes Phenylmethyloxychinizin. — Letzteres entsteht ... beim Erhitzen von Acetessigäther und Hydrazobenzol im

---

[1]) JB. f. 1884, 1144. — [2]) Ber. 1886, 2140. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) Dieser JB. S. 1035.

offenen Gefäfse auf 120° in einer Ausbeute von 60 bis 65 Proc. der theoretischen. — Auch *m-Hydroazotoluol* (1 Mol.) und *Acetessigäther* (2 Mol.) lassen sich leicht condensiren, wenn sie sechs Stunden in offenem Gefäfse auf 120 bis 125° erhitzt werden. Aus der rothbraunen Schmelze erhält man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und Krystallisirenlassen das *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, $C_{18}H_{18}N_2O$, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 143° schmilzt und rein ist. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt 70 bis 72 Proc. der Theorie. Der Körper hat annähernd die gleiche Löslichkeit wie das Phenylderivat und giebt die charakteristische Reaction [1]) der Antipyrine mit Eisenchlorid. Salpetrige Säure führt ihn in eine schwach grüne *Isonitrosoverbindung* über. — *m-Hydroazotoluol* und *Acetondicarbonsäureäthyläther* liefern unter den nämlichen Bedingungen *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäureäthyläther*. Erhitzt man die Schmelze auf dem Wasserbade mit Natronlauge und zersetzt dann mit verdünnter Säure, so ergiebt sich die freie *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure*, welche beim Erhitzen im Oelbade glatt in Kohlensäure und das obige N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin zerfällt.

A. Hand [2]) publicirte über *Diazoverbindungen*. Es gelang ihm, aus den *Perbromiden* der *o-* und *m-Diazobenzoësäure* durch Kochen mit Alkohol die *Monobrombenzoësäuren* zu erhalten, in welchen das Brom die früher vom Stickstoff in den Amidobenzoësäuren eingenommenen Stellen inne hatte. — Leitet man salpetrige Säure in eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von *o-Monoamidobenzoësäure* (*Anthranilsäure*) ein, indem man eine Temperaturerhöhung ausschliefst, so färbt sich die Flüssigkeit bald tiefer braunroth und scheidet schwach gelbe Krystalle ab. Als die Menge der letzteren nicht mehr zunahm, wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper erwies sich als die *halbsalpetersaure o-Diazobenzoësäure*, $C_{14}H_9N_5O_7$ (Verpuffungspunkt 95°), von Griefs [3]). Eine weitere Menge dieser

---

[1]) JB. f. 1884, 879. — [2]) Ann. Chem. 234, 144. — [3]) JB. f. 1861, (*Diazosalyl-Salpetersäure*).

Verbindung ergab sich auf Zusatz von Aether zu der Mutterlauge. Die Substanz explodirte bei 95° oder durch Schlag heftig. An der Luft wurde sie allmählich dunkler. Wasser nimmt den Körper leicht auf und erzeugt in der Hitze Salicylsäure. Alkohol löst in der Kälte schwerer, in der Hitze leicht, Aether fast nicht auf. Als die Verbindung in alkoholischer Lösung nochmals mit salpetriger Säure behandelt wurde, fand keine Einwirkung mehr statt. Hand legt dem Körper die Constitution $(CO_2H)C_6H_3$ $=\left[\begin{matrix}-N-N- \\ -N-N\equiv\end{matrix}\right]\equiv[=C_6H_3(CO_2H),-H,-NO_3]$ bei. Die von Griefs (a. a. O.) durch Einleiten von salpetriger Säure in eine salpetersaure Lösung von Anthranilsäure erhaltene *(voll-)salpetersaure o-Diazobenzoësäure (Diazobenzoësäurenitrat)*, $C_{14}H_9N_5O_7 . HNO_3$ oder $2(C_7H_5N_3O_5)$ [1]), läfst sich auch aus der halbsalpetersauren o-Diazobenzoësäure durch Lösen der letzteren in wenig absolutem Alkohol, Zusatz der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Aether gewinnen. Aus der salpetersauren o-Diazobenzoësäure läfst sich andererseits die halbsalpetersäure durch Lösen der ersteren in Wasser, Fällen mit Alkohol und mehrfaches Wiederholen dieser Operationen gewinnen. Beide *Nitrate* verändern sich beim längeren Aufbewahren im verschlossenen Gefäfse unter Dunkelfärbung und schliefslicher Verharzung. — Das *Sulfat* der *Anthranilsäure*, welches aus Wasser in weifsen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gesättigte, alkoholische Lösung, bis sich keine weiteren Krystalle mehr abscheiden, ebenfalls das volle *Nitrat*, $C_7H_5N_3O_5$, der *o-Diazobenzoësäure*. Dasselbe bildet schwach gelbliche, an der Luft rasch dunkel werdende Krystalle, die beim Erhitzen oder durch Schlag leicht explodiren. — Das *Sulfat* der *m-Monoamidobenzoësäure (Benzaminsäure)*, $[C_6H_4(NH_2)COOH]_2 . H_2SO_4$, bildet weifse, bei 25° schmelzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Mit diesem Salze erzeugt salpetrige Säure in der oben für das o-Derivat angegebenen Weise die *salpetersaure m-Diazobenzoë-*

1) JB. f. 1861, 417.

säure, $C_7H_5N_3O_5$. — Als o-Diazobenzoësäurenitrat r
die Bildung des Perbromids berechneten Menge Bron
Bromwasserstoffsäure, behandelt wurde, schied sich da
des o-Diazobenzoësäurenitrats in grofsen, rothen Kryst
in viel Wasser löslich waren und durch Kochen mit 90 p
Alkohol zersetzt wurden. In letzterem Falle entstan
brombenzoësäure (Schmelzpunkt 148 bis 149°). — Das
Weise bereitete *Perbromid* des *m-Diazobenzoësäuren*
durch Zersetzung mit 90 procentigem Alkohol *m-Mono*
säure (Schmelzpunkt 154°).

J. Remsen und A. G. Palmer[1]) studirten da
von *p-Diazo-o-toluolmonosulfosäure* gegen Alkohol[2]).
stellung dieser Säure wurde p-Nitro-o-toluolsulfosäur
Angaben von Beilstein und Kuhlberg[3]) bereitet, d
salz dieser Säure in das leicht zu reinigende und
langen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz verwandel
starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit
wasserstoff gesättigt und die resultirende dunkelrot
keit zur Trockne verdampft. Durch Aufnehmen in
Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ergab sich di
o-toluolsulfosäure in harten, glänzenden Krystallen.
Brackett fanden, dafs diese Reduction besser m
Salzsäure gelingt.) — Behufs der Diazotirung wu
fein gepulverte Amidosäure in 5 bis 10 Thln. absol
vertheilt und ein rascher Strom von Salpetrigsäure
Kühlen mit Wasser und häufigem Schütteln nur
geleitet, bis die suspendirte Masse grobkörnig gew
sich nach dem Umrühren rasch absetzte. Man f
rasch ab und wäscht mit Alkohol aus. Der Diazo
unter absolutem Alkohol lange Zeit unzersetzt,
trockenem Zustande an der Luft braun wird u
Wasser nimmt die Substanz mit tiefrother F
Zur Zersetzung der p-Diazo-o-toluolsulfosäure n

---

1) Am. Chem. J. 8, 243. — 2) Vgl. Ascher, JB.
sen, JB. f. 1874, 689. — 3) JB. f. 1869, 398.

Apparat, welcher das Operiren unter beträchtlichem constantem Ueberdruck (300 mm Quecksilber) mit gleichzeitigem Entweichenlassen der auftretenden, gasförmigen Producte (Stickstoff und Aldehyd) zuliefs. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein dunkler, röthlicher, stark saurer Syrup, welcher mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde. Das sich ergebende, schwer zu reinigende Baryumsalz wurde in das Natriumsalz, dieses mit Hülfe von Phosphorpentachlorid und von Ammoniak in das Amid verwandelt, letzteres dem dunklen schwammigen Reactionsproducte durch viel heifses Wasser entzogen, die Auszüge zur Trockne verdampft, der Rückstand zunächst aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, und dann wiederholt aus einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und ... Thln. Wasser umkrystallisirt. Das so in langen, platten, weifsen, glänzenden Nadeln erhaltene reine *Amid* schmolz bei 143 bis 144° (corr.). Es wurde als *p-Aethoxy-o-toluolsulfoamid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, ...H_{[2]}, OC_2H_{5[4]})$, erkannt. Die Mutterlaugen enthielten etwas *...toluolsulfoamid*, welches Ascher und Jensen (a. a. O) als Hauptproduct dieser Reaction angegeben hatten. — Heffter[1]) hatte ausgesagt, dafs Er aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure durch Einwirkung von Alkohol p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure erhalten habe, deren Amid bei 136° schmolz. Dieselben halten diese Angabe für zweifelhaft. — W. R. Orndorff beobachtete im Einklange mit vorstehendem Befunde, dafs bei der Zersetzung der *Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe* durch Alkohol das normale Product wahrscheinlich nicht der entsprechende Kohlenwasserstoff, sondern das betreffende *Phenetol* ist[2]). So liefert *Diazobenzol-*

---

[1]) JB. f. 1883, 1266. — [2]) Vgl. auch Wroblewsky, JB. f. 1870, 765 (Chlorphenetole aus Diazochlortoluolen); Fittica, JB. f. 1878, 757 (Aethoxybenzoësäure aus der reducirten und diazotirten gelben Nitrobenzoësäure); ...yduck, JB. f. 1874, 703 (Aethylkresolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfosäure); Zander, JB. f. 1879, 747 (Aethoxybenzoldisulfosäure aus Diazobenzoldisulfosäure); Paysan, JB. f. 1883, 1270 (o-Aethoxy-p-toluolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfinsäure); Mohr, JB. f. 1883, 1273 (p-Aethoxybenzylsulfosäure aus p-Diazobenzylsulfosäure); Heffter, JB. f. 1883, 1266 (p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure); Broun, JB. f. 1883, ...1 (o-Aethoxy-m-toluylsäure aus o-Diazo-m-toluylsäure); Schultz, JB. f.

nitrat oder *-sulfat* beim Kochen mit Alkohol sehr wenig *Be* und sehr viel Phenetol (*Phenol-Aethyläther*), $C_6H_5OC_2H_5$. — D selben haben ferner noch den Einflufs einer Veränderung Druckes bei der Zersetzung der *p-Diazo-o-toluolmonosulfosä* mit Alkohol untersucht. Bei Anwendung eines Ueberdru von 120 bis 130 mm Quecksilber entstanden auf 1 Thl. *o-To sulfosäure* 3 Thle. *p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure*. Bei 300 mm Ue druck war hingegen, wie oben erwähnt wurde, nur wenig o luolsulfosäure entstanden. Unter 500 mm Ueberdruck ent anscheinend nur die p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure. Bei 9 Ueberdruck verlief die Reaction nur sehr unvollständig, o-Toluolsulfosäure und p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure in lich gleich grofser Ausbeute resultirten. Diese Versuche z dafs bei hohem Drucke vorzüglich die Reaction $C_6H_3($ $(-N_2-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_3(CH_3, SO_3H, OC_2H_5) + N$ bei niedrigem Drucke vornehmlich die Reaction $C_6H_3(CH_3$ $-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_4(CH_3, SO_3H) + N_2 + C_2H_4O$ findet. — Bei einem Versuche, *o-Sulfobenzoësäure* durch O tion von Nitrotoluolsulfosäure, Reduciren der entstehend trosulfobenzoësäure, Ueberführen der gewonnenen Amid benzoësäure in die Diazosulfobenzoësäure und Behandlun letzteren mit Alkohol darzustellen, ergab sich, dafs letzter die Diazoverbindung beim Erhitzen in geschlossenen Röhr 100° nicht einwirkte.

E. Mentha[1]) hat *Monochlorazo-p-toluol*, $C_{14}H_{13}ClN_2$, darg Er versetzte zur Gewinnung des letzteren Amido-p-azot (4,5 g) mit Wasser (200 ccm) und concentrirter Salzsäure (15 fügte eine Lösung von Kupferchlorür (5 g) in concen Salzsäure (45 ccm) hinzu, erwärmte auf 90° und trug a lich eine Lösung von Natriumnitrit (2,5 g) in Wasser (2 ein. Dabei schied sich unter lebhafter Entwickelung von stoff ein schwarzer, harziger Niederschlag aus. Aus le wurde durch successives Behandeln mit Salzsäure und N

1884, 849 (Diäthoxyditolyl aus diazotirtem Tolidin u. s. w.); Halle 1884, 797; Hofmann, JB. f. 1884, 731. — [1]) Ber. 1886, 3026. — 1884, 838.

chen in alkoholischer Lösung mit Thierkohle und
enlassen das Monochlorazo-p-toluol in schönen braunen,
nelzenden Blättchen gewonnen, die sich leicht in Aether,
d Benzol lösten. Der Körper ähnelt sehr dem p-Mono-
zol[1]). Mit Schwefelammonium liefert er sehr leicht
Hydroazoverbindung, mit rauchender Salpeter- resp.
are ein *Nitro-* resp. *Sulfoderivat*.
evingk[2]) hat *Azoderivate* des *m-Xylenols*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}$
rgestellt. Letzteres erzeugt mit Diazobenzolchlorid in
er Lösung sofort eine braunrothe, theerige Fällung,
ch fest und krystallinisch wird. Wird sie aus Eisessig
aus Ligroïn umkrystallisirt, so resultirt das *Phenylazo-*
$C_6H_5N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH$, in schönen, feinen, braun-
deln mit violettem Schimmer, die bei 175° schmelzen.
r löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,
enzol und Chloroform. — Auch Diazobenzolsulfosäure
sich in alkoholischer Lösung mit m-Xylenol; auf Zusatz
lz zur Mischung fällt das *Natriumsalz* des *Sulfophenyl-*
enols, $C_6N_4(SO_3H)N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH$, als gelbbrauner,
iederschlag aus. Löst man diesen auf und versetzt mit
m und Salzsäure, so fällt das fast unlösliche wasserfreie
z, $[C_6H_4(SO_3)N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH]_2Ba$, aus. Die Sulfosäure
ler Reduction Sulfanilsäure und ein *Monoamidoxylenol*,
Reactionen der o-Amidophenole zeigt. Das Phenylazo-
liefert bei der Reduction Anilin und Amidoxylenol,
nes eine o-Oxyazoverbindung ist. Obige Sulfosäure
urem Bade Wolle und Seide bräunlichgelb.
fspechow[3]) stellte ein *Azocumol* dar, indem Er von
sopropylbromid und Benzol in Gegenwart von Chlor-
hervorgehenden Isopropylbenzol (Cumol) vom Siede-
bis 153° ausging. Dieses wird behufs der Nitrirung
g in 2,5 Thle., durch Eis gekühlte Salpetersäure vom
Gewicht 1,52 eingetröpfelt, das Ganze in viel Wasser
nd das ausfallende Product nach dem Waschen mit

umann u. E. Mentha, dieser JB. S. 1032. — [2]) Ber. 1886,
r. (Ausz.) 1886, 169.

Dampf destillirt. Die Ausbeute beträgt gegen 71 Proc. Nitrokörper löst man in Alkohol und reducirt ihn unter Ab durch allmählich zuzusetzendes Natriumamalgam. Das viel Wasser ausgefällte und mit solchem gewaschene *Az* bildet eine dunkelrothe Masse, welcher eine ölige, noch zu suchende Flüssigkeit beigemischt ist. Durch wiederholtes krystallisiren des Productes aus Alkohol ergiebt sich das cumol in feinen, hellgelben, bei 107,5° schmelzenden Blät Der nämliche Körper resultirt durch Reduction des Nitroc mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge. 100 Thle. Al vom specifischen Gewichte 0,796 lösen bei 19° 1,7486 un 19,2° 2,0456 Thle. Azocumol. 100 Thle. Aether nehmen demselben Körper bei 16,4° 28,9932 und bei 15,2° 19,6612 auf. Die Verbindung zieht Benzoldämpfe an, indem sie zu rothen Flüssigkeit zerfliefst. Pofspechow hält dieses Azoc für das unsymmetrische.

Vorstehende Untersuchungen Desselben über *Azocumol* auch an anderer Stelle [1]) mitgetheilt worden. Das aus dem *propylbenzol* (Cumol) vom Siedepunkt 151 bis 153° erhaltene *nitrocumol* bildet eine leicht gelbliche Flüssigkeit, die bei 16 170° sich zersetzt. In einer Kältemischung aus fester Kohlen und Aether erstarrt das Nitroderivat. Es schmilzt bei —35°. daraus gewonnene *Azocumol* (Schmelzpunkt 107,5°) löst si Aether, Benzin, Ligroïn und siedendem Alkohol, schwer in k Alkohol. In alkalischer alkoholischer Lösung reducirt Zink das Nitrocumol zu *Hydroazocumol*, welches sich an der Luft rasch oxydirt und dabei in Azocumol übergeht.

C. Liebermann [2]) hat sich mit der Säure $C_{20}H_{1}$ beschäftigt, welche Prinz [3]) durch Reduction der Nitroopian mit Zinnchlorür erhalten und als *Azoopiansäure*, [=NC_6H(O (COH)(CO_2H)]$_2$, aufgefafst hatte, obgleich dieselbe farblos sich durch Zinnchlorür nicht weiter reduciren liefs und Kochen mit Barytwasser ein Baryumsalz gab, welches nac

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 820 (Corresp.). — [2]) Ber. 1886, 351. — f. 1883, 1157.

nalyse als amidohemipinsaures Baryum aufzufassen ist. Lieber-ann bestätigte bis auf geringe Unterschiede die von Prinz emachten sachlichen Angaben, gab aber der Säure $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ ine andere Formel. Gleichgültig, ob die Opiansäure die Constitution $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(COH)_{[2]}(OCH_3)_{2[4\,u.\,5]}$ oder $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}$ $COH)_{[3]}(OCH_3)_{2[5\,u.\,6]}$ hat, kann bei der Nitrirung derselben die itrogruppe zum Aldehydreste in die o-Stellung treten. Es wäre n diesem Falle die Nitroopiansäure ein substituirter o-Nitro-enzaldehyd. Da nun o-Nitrobenzaldehyd bei der Reduction mit aurer Zinnchlorürlösung Anthranil, $C_6H_4=[-NH-CO-]$, das nhydrid der Anthranilsäure, liefert, so würde Nitroopiansäure ei gleicher Behandlung *Dioxymethylanthranilcarbonsäure*, das nere *Anhydrid* der *Amidohemipinsäure*, $C_6H\equiv[-CO_2H_{[1]},-CO_{[2]}$ $NH-_{[3]},=(OCH_3)_{2[4\,u.\,5]}]$ oder $C_6H\equiv[-CO_2H_{[1]},-CO_{[2]}-NH_{[3]}-,$ $OCH_3)_{2[5\,u.\,6]}]$, liefern. Diese Auffassung würde zu den Eigen-haften und dem Verhalten der vermeintlichen Azoopiansäure ssen. Dafs in der Nitroopiansäure thatsächlich die Nitrogruppe o-Position zur Aldehydgruppe sich befindet, zeigt ihr Ver-lten gegen Aceton, mit welchem sie, in analoger Weise wie r o-Nitrobenzaldehyd[1]), ein *Indigoderivat* giebt. Letzteres wird halten, wenn man Nitroopiansäure in möglichst wenig Aceton st, den Ueberschufs an letzterem thunlichst verjagt, mit Wasser s zur starken Trübung versetzt, so viel 2procentige Natronlauge nzufügt, bis die gelbe Farbe in Grünroth übergeht, und einige it auf 40 bis 50° erwärmt. Es scheiden sich alsdann grüne ocken aus, welche mit schwach salzsäurehaltigem Wasser aus-waschen werden. Bei der Darstellung dieses substituirten digo's wird übrigens statt des Natrons besser Barytwasser an-wandt, wodurch der *Farbstoff* als grünes Baryumsalz ausfällt. endet man statt des Acetons Brenztraubensäure an, so ergiebt h der gleiche Farbstoff. Derselbe ist in Alkohol, Benzol, Chloro-rm und Aceton selbst in der Siedehitze unlöslich, in Eisessig d Acetanhydrid mit blaugrüner Farbe wenig, in Anilin und mentlich in Phenol mit grüner Farbe leichter löslich. Siedendes

---

[1]) Vgl. die Indigosynthese von Baeyer und Drewsen, JB. f. 1882, 636.

Wasser nimmt ihn etwas auf. Leicht löst sich die Verbindung schon in der Kälte in ammoniakhaltigem Wasser mit blauer Farbe. Diese Lösung zeigt die Färbung und das Absorptionsspectrum des Indigocarmins. Baryum- und Calciumoxydlösungen fällen den Farbstoff als grüne flockige *Salze*, Mineralsäuren als grünen Niederschlag. Die mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen färben Wolle schön blau. Mit Zinkstaub und Alkali liefert der Farbstoff eine gelbe Küpe, aus welcher bei Luftzutritt blaue Flocken niederfallen. Der getrocknete Farbstoff ist e blaugrüne Masse und giebt beim Erhitzen einen, demjenigen Indigo ähnlich gefärbten Dampf. Dabei erfolgt Zersetzung es tritt Vanillegeruch auf. Concentrirte oder rauchende Sc säure löst den Körper mit schön veilchenblauer Farbe; fällt ihn dann wieder unverändert mit grüner Farbe. E also keine Sulfosäure entstanden zu sein. Die sch Lösung zeigt von der Linie D bis F einen scharfen A streifen. Der Gehalt des Farbstoffes an Kohlen- u stoff stimmt zur Formel einer *Tetramethoxylindigodi* $C_{16}H_4(COOH_{(2)}, OCH_{3(4)})N_2O_2$. Analog der Nitroopian sich ihr *Aether* gegen alkalische Acetonlösung.

E. Lellmann und A. Remy[1]) suchten festzus bei der Reaction von Sandmeyer[2]) (Zerfall de in Gegenwart von Kupferchlorür in Stickstoff u des aromatischen Restes) wirklich, wie Letzterer a Doppelverbindungen von Kupferchlorür mit d bilden, deren Isolirung Diesem in Folge ihrer g keit nicht gelungen war. Lellmann und R Naphtalinreihe zu einer solchen Doppelverbind sich als ziemlich beständig erwies und Bro enthielt. Zur Darstellung des Kupferbrom sulfat, Bromkalium, Kupferspäne und Wass gekocht[2]). Das beim Erkalten ausgeschied in Bromwasserstoffsäure vom specifischen dem wurden zur Bereitung einer Lösung

1) Ber. 1886, 810. — 2) JB. f. 1884, 467.

d 14,3 g β-Naphtylamin mit 60 g starker Bromwasserstoff- verrieben, Eisstücke behufs der Abkühlung hineingeworfen langsam 7,3 g salpetrigsaures Natrium, in 40 g Wasser gelöst, r gutem Umrühren hinzugefügt. Beim langsamen Eingiefsen Diazobromidlösung in diejenige des Kupferbromürs fiel ein rrother Niederschlag aus, den Sie absaugten und auf einem nteller im Vacuum trockneten. Mischt man dagegen die len Lösungen in umgekehrter Weise, so ergiebt sich eine varze Fällung, welche continuirlich Stickstoff entwickelt, also beständiger Zersetzung begriffen ist. Die rothe Verbindung e die Formel $C_{10}H_7N_2Br . Cu_2Br_2$ eines *β-Naphtalindiazo- id-Kupferbromürs*. Indessen resultirte sie selten im Zustande ger Reinheit. Sie wird bei längerem Aufbewahren schwärzlich fängt dann an nach β-Bromnaphtalin zu riechen. Beim ien der Doppelverbindung mit Wasser zersetzt sie sich rasch r Bildung von *β-Monobromnaphtalin* (Schmelzpunkt 58°). Ueberführung des β-Naphtylamins nach der Methode Sand- yer's in β-Bromnaphtalin gelingt nicht in Abwesenheit der nwasserstoffsäure. Bei dem oben angegebenen Verfahren dagegen diese Säure auch in Wegfall kommen und das obromid direct in die durch Kochen von schwefelsaurem fer, Bromkalium und Kupferspänen erhaltene Flüssigkeit etragen werden. In letzterem Falle resultirten indessen nur Proc. der theoretischen Ausbeute an β-Bromnaphtalin. Als ucht wurde, die Verbindung $C_{10}H_7N_2Cl . Cu_2Cl_2$ (*β-Naphtalin- ochlorid-Kupferchlorür*) darzustellen, indem Sie eine Lösung Diazochlorides in eine salzsaure Kupferchlorürlösung ein- sen liefsen, entstand ein hellgelber Niederschlag. Dieser zer- e sich fortwährend unter Stickstoffabgabe, so dafs er nicht einem Zustande zu erhalten war.

R. Nietzki und O. Goll [1]) haben das *β-Amidoazonaphtalin* [2]) otirt. — Dasselbe wird aus β-Naphtylamin in ähnlicher se und ebenso leicht gewonnen, wie das α-Amidoazonaphtalin [3]) α-Naphtylamin. Es krystallisirt aus Xylol oder Anilin in

) Ber. 1886, 1281. — [2]) JB. f. 1885, 1072.

rothen, bei 156° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäur violetter Farbe löslichen Nadeln. Der Körper hat im Verg zum α-Derivate auffallend schwache basische Eigensch Säuren färben die alkoholische Lösung des β-Amidoazonapl violett. Dabei ist aber eine viel gröfsere Concentratio Säuren erforderlich als beim α-Derivate und die entsteh *Salze* sind nur in Gegenwart von viel Säure existenzfäh Um das β-Amidoazonaphtalin zu diazotiren, wurde das e (15 g) in einem Gemische von Schwefelsäure (90 g) und V (90 g) fein vertheilt und nach dem Kühlen durch Eis dem eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natrium (5 g mählich hinzugefügt. Die anfangs schmutzigviolette Masse v hellbraun. Es trat selbst bei sorgfältigem Kühlen eine stark entwickelung ein. Die nach etwa 3 Stunden gesammelte Fl wurde mit siedendem Alkohol zersetzt und der später Wasser erzeugte Niederschlag zuerst aus Alkohol umkrystal Der Körper verlor bei weiterer Reinigung seine Löslichk Alkohol, weswegen derselbe später aus Eisessig und zuletz Anilin umkrystallisirt wurde. Aus der Auflösung in let Flüssigkeit schieden sich, nach Zusatz von Alkohol in der W beim Erkalten schöne, rothbraune, bei 176° schmelzende N von *Oxyazonaphtalin*, $C_{20}H_{13}N_2OH$, aus. Der Körper sublin prachtvoll goldglänzenden Nädelchen. Er löst sich in c trirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Dieses O naphtalin ist identisch mit demjenigen, welches aus β- naphtalin und β-Naphtol entsteht. Die Bildung der Verbi in der obigen Weise erklären Dieselben dadurch, dal salpetrige Säure mit dem β-Amidoazonaphtalin zunächs sehr unbeständige *Diazoverbindung* liefere, welche schon Stehenlassen der Reactionsflüssigkeit zum Theil zersetzt Auch bei der Zersetzung des directen Reactionsproduct Wasser, statt mit Alkohol, entstand reichlich jenes O naphtalin. Aus der Bildung des letzteren mittelst des β-A azonaphtalins auf obigem Wege leiten Dieselben ab, dafs wirklich eine Amidogruppe enthalte. Dafs das β-Am naphtalin eine Diazoverbindung giebt, zeigt nach Denselben d

ein Unterschied in der Constitution der *o-* und *p-Amidoazo-*
er, wenigstens im Sinne der von Zincke[1]) für die o-Derivate
gestellten Formeln, nicht bestehe.

O. Sachs[2]) studirte die Einwirkung von *Diazotoluolen* und
iazophenolen auf *β-Naphtylamin*, sowie die so entstehenden
ydroazoïmidoverbindungen des *β-Naphtylamins*. Die Reaction
rfolgte leicht und die Producte verhielten sich ganz so, wie es
Lawson[3]) für die von Ihm entdeckten Körper aus β-Naphtyl-
amin und Diazobenzolderivaten resp. Diazonaphtalin angegeben
atte. Die Verbindungen werden nämlich durch Kochen mit
äuren in Stickstoff, Phenole und β-Naphtylamin gespalten. Sie
ssen sich ferner in *Acetyl-* und *Benzoylderivate* überführen und
eben bei der Reduction keine *Hydrazine*, sondern *α-β-Naphtylen-*
amin[3]). Die obigen Diazotoluolderivate des β-Naphtylamins
erden durch Säuren sehr leicht gespalten, wobei o- und p-Kre-
l entstehen, schwerer die entsprechenden Diazophenolderivate.
och ist in letzterem Falle die Zersetzung beim drei- bis vier-
ündigen Erhitzen mit 2 Vol. concentrirter Salzsäure in ge-
hlossenem Rohre auf 150 bis 160° ebenfalls eine ziemlich
atte. Mit Brom erzeugen jene Diazotoluolderivate Dibrom-
naphtylamin und gebromte Kresole. — Zur Darstellung von
Toluolhydroazoïmidonaphtalin (α β) oder *α-β-Naphtylenhydroazo-*
ido-o-toluol, $(CH_3)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$, übergiefst man
g salzsaures o-Toluidin mit 5 g Wasser und 10 g concentrirter Salz-
ure, kühlt gut, setzt allmählich 2,63 g, in 15 g Wasser gelöstes
procentiges Natriumnitrit hinzu und giefst die erhaltene Lösung
n *o-Diazotoluolchlorid* in eine kalte alkoholische Lösung von
g β-Naphtylamin. Das sich rasch ausscheidende krystallinische,
the Product wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle
nkrystallisirt, wobei es in schönen, rothen, rhombischen, stark
änzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129° resultirt,
e auch in Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich sind. Die
alze des Körpers mit Säuren sind wenig beständig und werden

[1]) JB. f. 1885, 1046, 1048. — [2]) Inauguraldissertation; vgl. JB. f. 1885,
3 ff. — [3]) JB. f. 1885, 1038 f., 1041 f.

beim Behandeln mit Lösungsmitteln wieder zerlegt. Das *C*
hydrat, C_7H_7N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$.HCl, wird aus einer
centrirten Lösung der Base in warmem Alkohol durch
sichtigen Zusatz von Salzsäure in feinen, gelblichen N
abgeschieden. Das aus einer ätherischen Lösung der Base
eine gleiche Lösung von Schwefelsäure ausgefällte *Sulfat* b
eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich als sehr ze
lich erwies. Das analog dem Chlorhydrate dargestellte *B*
hydrat, C_7H_7N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$.HBr, stellte bräunlich
glänzende Nädelchen vor. Wird die Base in essigsaurer Lö
mit Acetanhydrid gelinde erwärmt, so entsteht das *Acetylde*
$C_{19}H_{17}N_3O$, welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt
bis 149° krystallisirt und in Benzol, Eisessig sowie Alkohol l
löslich ist. Auch das *Benzoylderivat* läfst sich leicht erhalte
p-Toluolhydroazoïmidonaphtalin ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydr*
imido-p-toluol, C_7H_7N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$, wird analog dem
azotoluolderivate dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol,
zol und Eisessig, aus welchen es in lebhaft glänzenden, ro
flachen, bei 116 bis 117° schmelzenden Prismen erscheint.
Salze werden wie diejenigen des o-Derivates dargestellt und
gen ebenfalls keine guten Eigenschaften. Das *Chlorhy*
C_7H_7N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$.HCl, bildet kleine, gelbe N
chen, das *Sulfat* ein rothbraunes Pulver, das *Bromhydrat*
Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate der o-Ve
dung dargestellte *Acetylderivat*, $C_{19}H_{17}N_3O$, erscheint aus
essig in schönen, stark glänzenden, hellrothen, bei 145 bis
schmelzenden Nädelchen. — Die von Demselben aus *Diaz*
nolen und *β-Naphtylamin* dargestellten Verbindungen sind
tentheils bereits früher [1]) besprochen worden. Das Derivat [2]
o-Diazophenol und *β-Naphtylamin* ist als *o-Oxybenzolhydroazoï*
naphtalin ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-oxyb*
(OH)C_6H_4N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$, zu bezeichnen. Diese be
bis 193° schmelzende Substanz ist in Wasser unlöslich.
Chlorhydrat, (OH)C_6H_4N=[–NH–, –NH–]=$C_{10}H_6$.HCl, lief

---

[1]) JB. f. 1885, 1043. — [2]) Daselbst 1044.

gen der früheren Angabe Desselben [1]) erhalten, ebenso wie *ulfat*, und zwar in der oben für die Darstellung der entshenden Salze der Diazotoluolderivate beschriebenen Weise. alzsaure Salz bildet gelbe bis grünliche, sehr leicht zersetz- das Sulfat braungelbe, an der Luft schmutzigbraun werdende lchen. — Das der obigen Verbindung isomere *p-Oxybenzolazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmidobenzol*, $(OH)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$ [2]), liefert ebenfalls , welche aber nicht näher untersucht wurden. — Von dem *Anisolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroido-o-anisol*, $(CH_3O)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$, zu beienden Derivate aus *o-Diazoanisol* und *β-Naphtylamin* [2]) en *Salze* nicht dargestellt. — Behufs der Spaltung werden bigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* in siglösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure gekocht, bis lüssigkeit ganz klar geworden ist. — Die Reduction der n *Hydroazoïmidoverbindungen* kann durch Kochen in ver-alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür oder besser in essigr, alkoholischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub betelligt werden. — Derselbe hat nach einer der von ke [3]) angegebenen Methoden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolte* des *β-Naphtylamins* oxydirt. Zur Darstellung von *o-Toluoldonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenazimido-o-toluol*, $C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_6$, wird am besten 1 g *o-Toluolazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) in 15 g Eisessig gelöst, auf 40 bis 60° mt und der Lösung eine solche von 1 g Chromsäure in wenig er hinzugefügt. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die *Azimidodung* als braungelbe Masse aus. Letztere bildet nach rholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von kohle weifse, glänzende, flache, bei 98° schmelzende Nadeln, on Alkohol, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen wer- Reductionsmittel scheinen ohne Einwirkung zu bleiben, o wie schmelzendes Kaliumhydrat. Concentrirte Schwefel-

---

JB. f. 1885, 1044. — [2]) Daselbst 1045. — [3]) Daselbst 1046, 1048.

beim Behandeln mit Lösungsmitteln wieder zerlegt. Das hydrat, $C_7H_7N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6.HCl$, wird aus ein centrirten Lösung der Base in warmem Alkohol durc sichtigen Zusatz von Salzsäure in feinen, gelblichen abgeschieden. Das aus einer ätherischen Lösung der Base eine gleiche Lösung von Schwefelsäure ausgefällte *Sulfat* eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich als sehr z lich erwies. Das analog dem Chlorhydrate dargestellte *hydrat*, $C_7H_7N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6.HBr$, stellte bräunlic glänzende Nädelchen vor. Wird die Base in essigsaurer L mit Acetanhydrid gelinde erwärmt, so entsteht das *Acetyld* $C_{19}H_{17}N_3O$, welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunk bis 149° krystallisirt und in Benzol, Eisessig sowie Alkohol löslich ist. Auch das *Benzoylderivat* läfst sich leicht erhalt *p-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhyd imido-p-toluol*, $C_7H_7N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$, wird analog den azotoluolderivate dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol zol und Eisessig, aus welchen es in lebhaft glänzenden, flachen, bei 116 bis 117° schmelzenden Prismen erscheint *Salze* werden wie diejenigen des o-Derivates dargestellt un gen ebenfalls keine guten Eigenschaften. Das *Chlor* $C_7H_7N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6.HCl$, bildet kleine, gelbe chen, das *Sulfat* ein rothbraunes Pulver, das *Bromhydrat* Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate der o-V dung dargestellte *Acetylderivat*, $C_{19}H_{17}N_3O$, erscheint au essig in schönen, stark glänzenden, hellrothen, bei 145 bi schmelzenden Nädelchen. — Die von Demselben aus *Dia nolen* und *β-Naphtylamin* dargestellten Verbindungen sind tentheils bereits früher [1]) besprochen worden. Das Derivat *o-Diazophenol* und *β-Naphtylamin* ist als *o-Oxybenzolhydroaz naphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-oxy* $(OH)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$, zu bezeichnen. Diese b bis 193° schmelzende Substanz ist in Wasser unlöslich *Chlorhydrat*, $(OH)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6.HCl$, lie

[1]) JB. f. 1885, 1043. — [2]) Daselbst 1044.

ntgegen der früheren Angabe Desselben [1]) erhalten, ebenso wie las *Sulfat*, und zwar in der oben für die Darstellung der entsprechenden Salze der Diazotoluolderivate beschriebenen Weise. Das salzsaure Salz bildet gelbe bis grünliche, sehr leicht zersetzliche, das Sulfat braungelbe, an der Luft schmutzigbraun werdende Nädelchen. — Das der obigen Verbindung isomere *p-Oxybenzolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-p-oxybenzol*, $(OH)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$ [2]), liefert ebenfalls *Salze*, welche aber nicht näher untersucht wurden. — Von dem als *o-Anisolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-anisol*, $(CH_3O)C_6H_4N=[-NH-,-NH-]=C_{10}H_6$, zu bezeichnenden Derivate aus *o-Diazoanisol* und *β-Naphtylamin* [2]) wurden *Salze* nicht dargestellt. — Behufs der Spaltung werden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* in Eisessiglösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure gekocht, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. — Die Reduction der obigen *Hydroazoïmidoverbindungen* kann durch Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür oder besser in essigsaurer, alkoholischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub bewerkstelligt werden. — Derselbe hat nach einer der von Zincke [3]) angegebenen Methoden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* oxydirt. Zur Darstellung von *o-Toluolazimidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenazimido-o-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_6$, wird am besten 1 g *o-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) in 15 g Eisessig gelöst, auf 40 bis 60° erwärmt und der Lösung eine solche von 1 g Chromsäure in wenig Wasser hinzugefügt. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die *Azimidoverbindung* als braungelbe Masse aus. Letztere bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle weifse, glänzende, flache, bei 98° schmelzende Nadeln, die von Alkohol, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen werden. Reductionsmittel scheinen ohne Einwirkung zu bleiben, ebenso wie schmelzendes Kaliumhydrat. Concentrirte Schwefel-

[1]) JB. f. 1885, 1044. — [2]) Daselbst 1045. — [3]) Daselbst 1046, 1048.

beim Behandeln mit Lösungsmitteln wieder zerlegt. Das
hydrat, $C_7H_7N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6 . HCl$, wird aus ein
centrirten Lösung der Base in warmem Alkohol durc
sichtigen Zusatz von Salzsäure in feinen, gelblichen
abgeschieden. Das aus einer ätherischen Lösung der Base
eine gleiche Lösung von Schwefelsäure ausgefällte *Sulfat*
eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich als sehr z
lich erwies. Das analog dem Chlorhydrate dargestellte
hydrat, $C_7H_7N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6 . HBr$, stellte bräunlich
glänzende Nädelchen vor. Wird die Base in essigsaurer L
mit Acetanhydrid gelinde erwärmt, so entsteht das *Acetyld*
$C_{19}H_{17}N_3O$, welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunk
bis 149° krystallisirt und in Benzol, Eisessig sowie Alkohol
löslich ist. Auch das *Benzoylderivat* läfst sich leicht erhalt
p-Toluolhydroazoïmidonaphtalin ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhyd*
imido-p-toluol, $C_7H_7N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$, wird analog dem
azotoluolderivate dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol,
zol und Eisessig, aus welchen es in lebhaft glänzenden,
flachen, bei 116 bis 117° schmelzenden Prismen erscheint.
Salze werden wie diejenigen des o-Derivates dargestellt un
gen ebenfalls keine guten Eigenschaften. Das *Chlorh*
$C_7H_7N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6 . HCl$, bildet kleine, gelbe
chen, das *Sulfat* ein rothbraunes Pulver, das *Bromhydrat*
Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate der o-V
dung dargestellte *Acetylderivat*, $C_{19}H_{17}N_3O$, erscheint au
essig in schönen, stark glänzenden, hellrothen, bei 145 bis
schmelzenden Nädelchen. — Die von Demselben aus *Dia*
nolen und *β-Naphtylamin* dargestellten Verbindungen sind
tentheils bereits früher [1]) besprochen worden. Das Derivat
o-Diazophenol und *β-Naphtylamin* ist als *o-Oxybenzolhydroaz*
naphtalin ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-oxy*
$(OH)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$, zu bezeichnen. Diese b
bis 193° schmelzende Substanz ist in Wasser unlöslich.
Chlorhydrat, $(OH)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6 . HCl$, lie

[1]) JB. f. 1885, 1043. — [2]) Daselbst 1044.

entgegen der früheren Angabe Desselben [1]) erhalten, ebenso wie das *Sulfat*, und zwar in der oben für die Darstellung der entsprechenden Salze der Diazotoluolderivate beschriebenen Weise. Das salzsaure Salz bildet gelbe bis grünliche, sehr leicht zersetzliche, das Sulfat braungelbe, an der Luft schmutzigbraun werdende Nädelchen. — Das der obigen Verbindung isomere *p-Oxybenzolhydroazoïmidonaphtalin* (αβ) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-p-oxybenzol*, $(OH)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$ [2]), liefert ebenfalls *Salze*, welche aber nicht näher untersucht wurden. — Von dem *o-Anisolhydroazoïmidonaphtalin* (αβ) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-anisol*, $(CH_3O)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$, zu beziehenden Derivate aus *o-Diazoanisol* und *β-Naphtylamin* [2]) wurden *Salze* nicht dargestellt. — Behufs der Spaltung werden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* in Eisessiglösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure gekocht, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. — Die Reduction der obigen *Hydroazoïmidoverbindungen* kann durch Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür oder besser in essigsaurer, alkoholischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub bewerkstelligt werden. — Derselbe hat nach einer der von Zincke [3]) angegebenen Methoden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* oxydirt. Zur Darstellung von *o-Toluolazimidonaphtalin* (αβ) oder *α-β-Naphtylenazimido-o-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N{=}[-N-,-N-]{=}C_{10}H_6$, wird am besten 1 g *o-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* (αβ) in 15 g Eisessig gelöst, auf 40 bis 60° erwärmt und der Lösung eine solche von 1 g Chromsäure in wenig Wasser hinzugefügt. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die *Azimidoverbindung* als braungelbe Masse aus. Letztere bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle weifse, glänzende, flache, bei 98° schmelzende Nadeln, die von Alkohol, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen werden. Reductionsmittel scheinen ohne Einwirkung zu bleiben, ebenso wie schmelzendes Kaliumhydrat. Concentrirte Schwefel-

---

1) JB. f. 1885, 1044. — 2) Daselbst 1045. — 3) Daselbst 1046, 1048.

säure löst den Körper unverändert auf. — *p-Toluolazimidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenazimido-p-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_6$, läfst sich analog der o-Verbindung gewinnen, und zwar in besserer Ausbeute als diese. Dasselbe löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und bildet feine, weifse, bei 147° schmelzende Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper unverändert auf. Dieser verhält sich gegen Reductionsmittel wie das isomere o-Derivat. Indessen wird er durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° verändert. Das mit Natronlauge gewaschene *Product* stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig weifse, asbestartige, bei 101 bis 102° schmelzende Nadeln von nicht basischem Charakter vor. — Die *Azimidoverbindungen* aus obigen *Diazotoluolderivaten* des *β-Naphtylamins* liefern, wenn dieselben (1 g) in Eisessig (15 g) gelöst und in der Siedehitze langsam mit einer heifsen Lösung von Chromsäure (1 g) in wenig Wasser und Eisessig versetzt werden, beim Erkalten gelbe Ausscheidungen von Toluolazimidonaphtochinonen. Das *o-Toluolazimidonaphtochinon*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_4O_2$, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 217°. Derselbe Körper entsteht, aber in geringerer Ausbeute, durch Oxydation der Hydroazoïmidoverbindung in siedender Eisessiglösung mit Chromsäure. Er löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirt in schönen, gelben, glänzenden Nadeln. Wässerige Kalilauge nimmt die Substanz nicht auf, wohl aber alkoholische, und zwar unverändert in der Kälte, dagegen unter intensiver Rothfärbung, die beim Stehenlassen in Grün übergeht, beim Erhitzen. *p-Toluolazimidonaphtochinon*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_4O_2$, erscheint aus Eisessig in glänzenden, gelben, leicht auch in Benzol, schwerer in Alkohol löslichen und bei 214 bis 215° schmelzenden Nadeln. Das Verhalten gegen Alkalien ähnelt demjenigen des isomeren o-Derivates.

Th. Zincke und A. Th. Lawson[1]) machten Mittheilungen

[1]) Ber. 1886, 1452.

über *o-Amidoazoverbindungen* und *Hydroazoïmidoverbindungen*. Die betreffenden Untersuchungen wurden veranlafst durch Beobachtungen, welche Dieselben und Sachs [1]) über das Verhalten der aus *β-Naphtylamin* und verschiedenen *Diazosalzen* entstehenden Verbindungen gemacht hatten. Die Auffassung der letzteren als Hydroazoïmidoverbindungen [2]) erklärt jedenfalls am besten deren Verhalten bei der Oxydation [2]). Indessen ist zu bedenken, dafs, falls Amidoazoverbindungen vorliegen sollten, diese der o-Reihe angehören müfsten, und dafs durch die benachbarte Stellung der Amido- zur Azogruppe das eigenthümliche Verhalten der Körper veranlafst sein könnte. Möglich wäre es aber auch, dafs alle seither als o-Amidoazoverbindungen angesehenen Substanzen als Hydroazoïmidoverbindungen aufzufassen seien. Die hier mitzutheilenden Untersuchungen über die o-Amidoazoverbindungen erstreckten sich zunächst auf das *o-Amidoazo-p-toluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[4]})N_{[3]}{=}N_{[4]}C_6H_4(CH_3)_{[1]}$ [3]). Bei der Darstellung des letzteren aus der Diazoamidoverbindung des p-Toluidins genügt die Anwendung der zwei- bis dreifachen statt der vorgeschriebenen fünf- bis sechfachen Menge p-Toluidin, ohne dafs dadurch die Ausbeute verringert wird. Der Körper ist einerseits nach Nölting und Witt [4]) leicht diazotirbar, wodurch er sich von den entsprechenden Verbindungen des β-Naphtylamins unterscheiden würde, und er verhält sich andererseits nach Zincke [5]) bei der Oxydation ganz ähnlich wie jene, indem er anscheinend eine *Azoïmidoverbindung* liefert. Es wurde daher das *Diazoderivat* des o-Amidoazo-p-toluols — *o-Diazoazo-p-toluol*, $C_7H_6(N_2)-N{=}NC_7H_7$ — näher untersucht, um zu erfahren, ob es in jeder Beziehung den gewöhnlichen Diazoverbindungen gleiche oder ob Abweichungen vorkämen, die für die Auffassung der o-Amidoazoverbindungen als Hydroazoïmidoverbindungen verwerthbar seien. Es ergaben sich thatsächlich bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber den gewöhnlichen Diazoverbindungen. — Die Diazotirung des o-Amidoazo-p-toluols gelingt durch Behandeln der wässerigen

---

[1]) JB. f. 1885, 1038 bis 1048. — [2]) Daselbst S. 1046 ff. — [3]) JB. f. 1884, 8. — [4]) JB. f. 1883, 787. — [5]) JB. f. 1885, 1048.

Lösungen der Salze der Base mit salpetriger Säure oder mit Natriumnitrit. Die Abscheidung der reinen *Diazosalze* aus diesen Flüssigkeiten war nicht zu erreichen. Dagegen ergaben sich die Salze sehr leicht, als o-Amidoazo-p-toluol in wenig Alkohol gelöst, überschüssige Säure hinzugefügt und salpetrige Säure eingeleitet wurde; sie schieden sich dann beim Stehen der Flüssigkeit oder nach Zusatz von wenig Aether aus. Sie sind sämmtlich intensiv orangegelb gefärbt und ziemlich beständig. Die *Diazoverbindungen* aus o-Amidoazo-p-toluol verhalten sich gegen Wasser, Alkohol und Jodwasserstoff insofern ähnlich den gewöhnlichen Diazokörpern, als eine Zersetzung unter Stickstoffentwickelung eintritt. Diese verläuft aber nicht glatt und liefert stets nur harzige, ölige Producte. Alkalien erzeugten mit den Diazoverbindungen aus o-Amidoazo-p-toluol unter Entwickelung von Stickstoff einen schwach bräunlichen Niederschlag, aus welchem seither nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte und der beim Trocknen regelmäfsig verharzte. — Um *schwefelsaures o-Diazoazo-p-toluol* zu erhalten, löst man 1 Thl. o-Amidoazo-p-toluol in 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure hinzu, kühlt mit Eis ab und leitet salpetrige Säure ein, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach Zusatz von Aether, häufig auch ohne diesen, scheidet sich das Salz in rothen, verfilzten Nadeln aus, welche sich in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether lösen. Beim Erhitzen der Krystalle auf etwa 100° tritt Zersetzung ein. Das Salz enthält Wasser und giebt dieses im Vacuum bei 50 bis 60° ab. — Zur Darstellung des *Nitrats* wird o-Amidoazo-p-toluol (1 Thl.) in Alkohol (5 Thln.) gelöst, Salpetersäure (5 Thle.) vom spec. Gewicht 1,2 hinzugefügt und unter guter Abkühlung salpetrige Säure bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit eingeleitet. Man fällt sodann das Diazosalz durch Salpetersäure aus und wäscht die Krystalle mit Aetheralkohol. Das Nitrat ist schwerer löslich als das Sulfat und läfst sich aus einer Lösung des letzteren oder des Chlorids durch Zusatz von Salpetersäure abscheiden. Es bildet feine, rothe Nadeln, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure in compactere Krystalle übergehen und beim Erhitzen verpuffen. — *o-Diazoazo-p-toluol-*

orid, $C_7H_6=[-N=NCl, -N=NC_7H_7]$, entsteht leicht durch Ein-
ten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Thl. o-Amido-
o-p-toluol mit 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. concentrirter
lzsäure. Seine Abscheidung gelingt schwieriger als diejenige
r anderen Salze. Es bildet rothe körnige Krystalle. Aus
iner wässerigen oder alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid
as *Chloroplatinat* in gelben Nädelchen, welche 22,36 statt der
erechneten 22,37 Proc. Platin enthielten. — Werden die ge-
annten Salze des o-Diazoazo-p-toluols in alkoholischer oder
ssigsaurer Lösung mit überschüssigem Brom versetzt, so scheidet
ich das *Perbromid*, $C_7H_6=[-N_2 . Br_3, -N=NC_7H_7]$, in langen, tief
othen, goldglänzenden, dichroïtischen Nadeln aus, welche beim
Stehen der Flüssigkeit in compactere Krystalle übergehen. Der
Körper schmilzt bei 125° und läfst sich bei vorsichtigem Operiren
aus warmem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren. Wird das
Perbromid in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak übergossen,
so entweicht wenig Stickstoff und es scheidet sich das *Imid*,
$C_7H_6=[-N_3, -N=NC_7H_7]$, des o-Diazoazo-p-toluols ab. Der Kör-
per wird behufs der Reinigung in Aether gelöst, die Lösung mit
Alkohol versetzt und verdunsten lassen. Es scheidet sich als-
dann der Körper in dicken, undurchsichtigen, gelbrothen, bei
85° schmelzenden Krystallen ab, die bei etwas höherer Tempe-
ratur verpuffen und dabei ein bei 125° schmelzendes, weifses,
krystallinisches Sublimat ergeben. Letzteres erwies sich als
identisch mit dem aus *o-Amidoazotoluol* durch Oxydation mit
Essigsäure und Chromsäure erhaltenen Producte, $C_7H_6N_3C_7H_7$ [1],
welches jetzt als *Toluolazoïmidotoluol* bezeichnet wird. Letzteres
entsteht aus dem Imide beim Erhitzen nach der Gleichung C_7H_6
$[-N_3, -N_2C_7H_7] = C_7H_6N_3C_7H_7 + N_2$. Der nämlichen Spal-
ung unterliegt das Imid in Lösungen, wenn diese hoch genug
rhitzt werden. Beim Kochen der Lösungen in Benzol oder
lkohol tritt fast keine Zersetzung ein; dagegen erfolgt beim
ochen derselben in Essigsäure sofort eine Entwickelung von
ickstoff und die Zersetzung geht vollständig vor sich. Beim

[1] JB. f. 1885, 1048.

Erkalten krystallisirt der Azoïmidokörper aus. Auch beim Zusammenbringen des Imides mit concentrirter Schwefelsäure tritt die Zersetzung ein, und zwar unter Verpuffung. Langsam, aber gleichfalls vollständig, erfolgt die Reaction schon beim Aufbewahren des trockenen Imids. Durch Einwirkung primärer Amine liefsen sich seither aus dem Perbromide des o-Diazoazo-p-toluols keine fafsbaren Verbindungen erzeugen. Nur Aethylamin erzeugte neben der Azoïmidoverbindung einen rothen, nicht krystallisirbaren Körper. — Die Diazosalze des o-Amidoazotoluols (auch das Perbromid) lassen sich sehr leicht durch wässerige, schweflige Säure, schwefligsaure Alkalien oder Zinnchlorür, am besten durch das letztere reduciren. Dabei entstehen keine *Hydrazine*, sondern es wird nur das Halogenatom oder der Säurerest des Diazosalzes durch ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die entstehende Verbindung theilt mit den Hydrazinen das Reductionsvermögen, ohne aber basische Eigenschaften zu besitzen. Um das Reductionsproduct zu erhalten, giefst man die alkoholische Lösung des Diazosalzes, wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure sich ergiebt, in überschüssige, mit Alkohol versetzte Zinnchlorürlösung und erwärmt bis zur Entfärbung. Sodann wird etwas Wasser hinzugefügt und das auskrystallisirende Product aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die sich so ergebende *Verbindung*, $C_{14}H_{14}N_4$, bildet lange, farblose oder schwach gelbliche, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Chloroform, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht in heifsem Alkohol. Der Körper krystallisirt aus heifser, concentrirter Salzsäure unverändert wieder aus. Mit Acetylchlorid resultirt das *Acetylderivat*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)N_4$, welches aus Alkohol in weifsen, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 132 bis 134° schmilzt. Benzaldehyd, Amylnitrit, Chlorkohlensäureäther und Jodmethyl reagiren entweder nicht oder nur unter Verharzung auf jenes Reductionsproduct. Mit Brom geht letzteres in alkoholischer oder essigsaurer Lösung glatt in das obige Perbromid des o-Diazoazotoluols über. Selbst bei anhaltendem Kochen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung bleibt obiges Reductionsproduct unverändert. Ebensowenig wirkt sie-

Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 ein. Oxy-
ısmittel reagiren heftig auf die Substanz, ohne aber leicht
Umsetzungen hervorzurufen. Meistens resultiren unter
toffentwickelung harzige Substanzen. Nur Silberoxyd er-
ute Resultate. Man löst jenes Reductionsproduct in Alko-
rhitzt und setzt nach und nach so lange Silberoxyd hinzu,
ıoch Stickstoff entweicht. Aus der intensiv gelbroth ge-
enen Flüssigkeit fällt Wasser ein gelbes Harz aus. Durch
ı des letzteren in Alkohol, fractionirte Ausfällung mit
er, Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol u. s. w. ergab
die Substanz in bräunlichrothen, leichten, bei 56 bis 58^0
elzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht
hen Blättchen. Ihre Eigenschaften und Zusammensetzung
n auf ein *m-p-Azotoluol*, $C_7H_7-N=N-C_7H_7$, hin. Letzteres
eht wahrscheinlich in der Weise, dafs zunächst sich eine
verbindung bildet, welche durch den Alkohol unter Abspal-
von Stickstoff und Bildung von Aldehyd in Azotoluol über-
rt wird. — Werden die Salze des o-Diazoazo-p-toluols in alko-
cher Lösung mit Zinkstaub versetzt, so findet auch ohne
zusatz eine sehr energische Einwirkung statt, indem Stick-
und Aldehyd auftreten. Wasser fällt alsdann das obige
Azotoluol aus. Zinnchlorür entfärbte sehr rasch die gelb-
Lösung des letzteren und nach längerem Kochen trat auf
z von Alkali Geruch nach Toluidin auf. — Wird von dem
thümlichen Verhalten der *o-Diazoazo-p-toluolsalze* bei der
ction abgesehen, so könnte man diese Diazoverbindungen
ıch der gewöhnlichen Weise zusammengesetzt ansehen. Es
e dann das Chlorid die Formel $C_7H_6=[-N=NCl,-N=NC_7H_7]$,
Perbromid die Formel $C_7H_6=[-N(Br)-N(Br)Br,-N=NC_7H_7]$
las Imid diejenige $C_7H_6=[-\underbrace{N-N=N}, -N=NC_7H_7]$ haben. Der
gang des letzteren in das Toluolazoïmidotoluol, C_7H_6
$\underbrace{-,-N-}]=NC_7H_7$, wäre gleichfalls erklärbar. Ein befriedigen-
usdruck für das obige, bei 168^0 schmelzende Reductions-
ct $C_{14}H_{14}N_4$ der Diazosalze läfst sich jedoch aus jenen
eln nicht ableiten. Für den Körper $C_{14}H_{14}N_4$ halten Die-

wird in rohem Zustande analog dem entsprechenden Ben
derivate[1]) erhalten. Jedoch kann man das Rohproduct ni
wie bei jenem durch Lösen in Barytwasser reinigen, weil
hierdurch in der Wärme rasch unlöslich gemacht wird. M
löst daher das Rohproduct in kalter verdünnter Natronlauge, f
durch Säure und krystallisirt um, oder man löst in heifs
etwas Alkali enthaltendem Alkohol, kocht mit Thierkohle u
versetzt in der Hitze mit Essigsäure, wonach beim Erkalten d
Körper sich ausscheidet. Das schliefslich noch aus heifs
Nitrobenzol oder Anilin umkrystallisirte p-Toluolazo-α-naph
bildet dunkelrothe, schön metallglänzende, bei 208° unter Z
setzung schmelzende Blättchen. Es löst sich leicht in Acet
heifsem Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol, Eisessig u
Benzol. Das durch Behandeln mit Baryumhydrat entstehen
unlösliche Product wird durch alkoholische Kalilösung theilwei
wieder in die lösliche Verbindung zurückverwandelt. Aehnli
wie Baryumhydrat wirkt das Sonnenlicht auf p-Toluolazo-α-naph
in Toluol- oder Alkohollösungen. — *Benzolazo-α-naphtol*[2]) w
durch Baryumhydrat erst bei längerer Einwirkung unlösl
gemacht. — Eine Lösung von *p-Toluolazo-α-naphtol* in Essigsä
oder Aceton ergab mit Brom kein Bromsubstitutionsderiv
Salpetersäure erzeugte Dinitro-α-naphtol vom Schmelzpunkt 13
Das p-Toluolazo-α-naphtol bildet mit Mineralsäuren *Salze*, welc
sich in bläulichgrünen, schön metallglänzenden Blättchen od
als Pulver abscheiden, wenn man die heifse essigsaure Lösu
des Azokörpers mit den betreffenden Mineralsäuren verset
Wasser zersetzt diese Salze nur langsam, Alkohol oder Essigsä
dagegen rasch. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{14}N_2O . HCl$, verliert bei
Aufbewahren einen Theil der Säure, ohne sein Aussehen zu ve
ändern. Ebenso verhält sich das *Bromhydrat*, $C_{17}H_{14}N_2O . HBr$
Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind leicht in Wasser lösli
Das *Baryumsalz* stellt schöne, gelbrothe Nadeln vor. Es ist sch
rein zu erhalten. Die Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl u
Bromäthyl leicht die Ester. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H$

---

[1]) JB. f. 1884, 871. — [2]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 872.

Lösungen der Verbindungen in Essigsäure vorsichtig mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 versetzt und sofort in Wasser gießt. Die entstehenden Dinitronaphtole lassen sich mit Hülfe der Baryumsalze reinigen. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam liefern das Benzolazo-β-naphtol und das β-Naphtochinonphenylhydrazid in Alkalien lösliche Verbindungen. Alkali und Zinkstaub, sowie Schwefelammonium wirken ebenso. Die resultirenden farblosen Lösungen werden an der Luft dunkel und geben dann mit Säuren einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, der keine Azoverbindung ist. Auch die alkalische Lösung enthält keine Hydroazoverbindung. Bei jener Reduction entstehen vielmehr Amidonaphtol und Anilin. Ersteres wird in alkalischer Flüssigkeit sehr rasch zu einem in Alkali löslichen rothen Körper oxydirt, dessen Natur noch unbekannt ist. — Als Dieselben gemäfs den Angaben Denaro's[1]) 1 Thl. salpetersaures Anilin und 1 Thl. β-Naphtol in alkoholischer Lösung (10 Thln.) mit 1,5 Thln. Kaliumnitrit versetzten und die nach etwa 12 Stunden gesammelten rothen, bei 134° schmelzenden Nadeln reducirten, entstand nur *eine* Verbindung: *α-Amido-β-naphtol* und aus diesem durch Oxydation β-Naphtochinon. Die Mutterlaugen von jenen rothen Nadeln ergaben auf Wasserzusatz ebenfalls nur das bei 134° schmelzende Product (*α-Benzolazo-β-naphtol*[2]). Die Angaben Denaro's sind hiernach zu berichtigen. — Dieselben haben auch die den Benzolazonaphtolen und Naphtochinonphenylhydraziden entsprechenden p- und o-Toluolderivate dargestellt. Während *p-* und *o-Toluolazo-α-naphtol* mit den *p-* und *o-Tolylhydraziden* des *α-Naphtochinons* identisch sind, sind dagegen *p-* und *o-Toluolazo-β-naphtol* mit den *p-* und *o-Toluolhydraziden* des *β-Naphtochinons* isomer. Das Verhalten dieser Toluolderivate gleicht im Allgemeinen demjenigen der Benzolderivate; indessen lassen sich die in Alkali löslichen α-Derivate der ersteren sehr leicht durch Behandeln mit Baryumhydrat völlig in Alkalien unlöslich machen, was bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen nicht gelang. — *p-Toluolazo-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$,

---

[1]) JB. f. 1885, 1070. — [2]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 873.

des *o-Tolylhydrazides* des *α-Naphtochinons* (*α-Naphtochinon-o-tolylhydrazid*) wird im Uebrigen wie oben verfahren, aber auf 1 Thl. des Chinons sofort etwa 1,5 Thle. und nach einigen Stunden noch etwa 1/3 bis 1/2 Vol. concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das hierdurch abgeschiedene salzsaure Salz löst man in Aether, fällt es durch Salzsäuregas wieder aus, zerlegt dasselbe und krystallisirt das freie Hydrazid um. — Das analog dem Benzolazo-β-naphtol bereitete und aus Eisessig sowie Benzol umkrystallisirte *p-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, bildet granatrothe, dicke Nadeln oder Tafeln mit schönem, grünem Metallglanze. Es schmilzt bei 134 bis 135°, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, nicht in kalter und sehr schwer in heifser, verdünnter Natronlauge. Die *Salze* mit Säuren sind sehr unbeständig. Das *Chlorhydrat* scheidet sich aus der heifsen essigsauren Lösung des Azokörpers auf Zusatz von viel Salzsäure in grünglänzenden Nadeln ab, die schon an der Luft sofort die Säure verlieren. In essigsaurer Lösung ergiebt der Azokörper mit Brom ein *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, welches sehr schwer in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in etwas Natriumhydrat enthaltendem Alkohol löslich ist und feine, rothe, bei etwa 190° schmelzende Nadeln bildet. Salpetersäure führt in essigsaurer Lösung das p-Toluolazo-β-naphtol in Dinitro-β-naphtol (Schmelzpunkt 194°) über. — *o-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, ähnelt sehr der p-Verbindung und wird wie diese bereitet. Es erscheint aus Eisessig oder Benzol in feinen, goldglänzenden, rothen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 131°, welche sich gegen Alkalien und Säuren wie die p-Verbindung verhalten. Mit Salpetersäure giebt der Körper Dinitro-β-naphtol, mit Brom ein *Monobromid*, $C_{17}H_{13}BrN_2O$, welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist und in rothen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bromderivat gab mit Salpetersäure in geringen Mengen ein bei 175 bis 177° schmelzendes, bromhaltiges Product. — *β-Naphtochinon-p- und -o-tolylhydrazid*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$, wurden wie das β-Naphtochinonphenylhydrazid[1]) dargestellt, nämlich durch Einwirkung

[1]) JB. f. 1884, 872.

erscheint aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in grofsen, tiefrothen Krystallen, aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$, ähnelt sehr dem vorigen Körper und schmilzt bei 103 bis 104°. In Eisessig oder Alkohol gelöst, geben beide Aether mit Salzsäure sehr unbeständige Verbindungen, welche in cantharidengrünen Nadeln ausfallen und an der Luft rasch roth werden. Das leicht lösliche *Acetylderivat*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_3O)$, erscheint aus Benzin in feinen, gelblichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln. — *o-Toluolazo-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$, stellt man am besten durch Lösen von reinem schwefelsaurem o-Diazotoluol (21 g) in Wasser (30 g) und Eingiefsen in eine Lösung von α-Naphtol (14 g) in Alkohol (50 g) dar. Es scheidet sich dann beim Stehen das Azoderivat krystallinisch ab. Dasselbe wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt und aus Benzol und 66 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet rothe, glänzende, bei 144 bis 146° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin lösen. Die dunkelrothen Lösungen werden durch starke Säuren unter Bildung von *Salzen* blau gefärbt. Salpetersäure erzeugt Dinitro-α-naphtol. Salzsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoff bilden dunkelblaue, metallglänzende Salze, die zersetzlicher zu sein scheinen als bei der p-Verbindung. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_5)$, erscheint in rothen, blätterigen Krystallen oder dicken dunkleren Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Er löst sich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol und Methylalkohol. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$, bildet feine, rothbraune, schön goldglänzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche und bei 93° schmelzende Nadeln. Diese Aether geben mit Salzsäure sehr unbeständige *Salze*. — Das mit dem obigen p-Toluolazo-α-naphtol identische *p-Tolylhydrazid* des *α-Naphtochinons* (*α-Naphtochinon-p-tolylhydrazid*) bereitet man durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von α-Naphtochinon in viel Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem p-Tolylhydrazin in wässeriger Lösung und Ausfällen der Verbindung mit Wasser nach 24stündiger Einwirkung. — Bei der Darstellung

des *o-Tolylhydrazides* des *α-Naphtochinons* (*α-Naphtochinon-o-tolylhydrazid*) wird im Uebrigen wie oben verfahren, aber auf 1 Thl. des Chinons sofort etwa 1,5 Thle. und nach einigen Stunden noch etwa 1/3 bis 1/2 Vol. concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das hierdurch abgeschiedene salzsaure Salz löst man in Aether, fällt es durch Salzsäuregas wieder aus, zerlegt dasselbe und krystallisirt das freie Hydrazid um. — Das analog dem Benzolazo-β-naphtol bereitete und aus Eisessig sowie Benzol umkrystallisirte *p-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, bildet granatrothe, dicke Nadeln oder Tafeln mit schönem, grünem Metallglanze. Es schmilzt bei 134 bis 135°, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, nicht in kalter und sehr schwer in heifser, verdünnter Natronlauge. Die *Salze* mit Säuren sind sehr unbeständig. Das *Chlorhydrat* scheidet sich aus der heifsen essigsauren Lösung des Azokörpers auf Zusatz von viel Salzsäure in grünglänzenden Nadeln ab, die schon an der Luft sofort die Säure verlieren. In essigsaurer Lösung ergiebt der Azokörper mit Brom ein *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, welches sehr schwer in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in etwas Natriumhydrat enthaltendem Alkohol löslich ist und feine, rothe, bei etwa 190° schmelzende Nadeln bildet. Salpetersäure führt in essigsaurer Lösung das p-Toluolazo-β-naphtol in Dinitro-β-naphtol (Schmelzpunkt 194°) über. — *o-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, ähnelt sehr der p-Verbindung und wird wie diese bereitet. Es erscheint aus Eisessig oder Benzol in feinen, goldglänzenden, rothen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 131°, welche sich gegen Alkalien und Säuren wie die p-Verbindung verhalten. Mit Salpetersäure giebt der Körper Dinitro-β-naphtol, mit Brom ein *Monobromid*, $C_{17}H_{13}BrN_2O$, welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist und in rothen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bromderivat gab mit Salpetersäure in geringen Mengen ein bei 175 bis 177° schmelzendes, bromhaltiges Product. — *β-Naphtochinon-p- und -o-tolylhydrazid*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$, wurden wie das β-Naphtochinonphenylhydrazid[1]) dargestellt, nämlich durch Einwirkung

[1]) JB. f. 1884, 872.

ner concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem p- resp. -Tolylhydrazin auf in Essigsäure gelöstes β-Naphtochinon und päteren Wasserzusatz. Die beiden Körper gleichen der entprechenden Benzolverbindung. Sie unterscheiden sich von den ehr ähnlichen, isomeren Toluolazo-β-naphtolen dadurch wesentich, dafs sie leichter als diese in verdünnter Natronlauge löslich sind und mit Säuren schwerer Salze bilden. Indessen werden die essigsauren Lösungen auf Zusatz von viel Salzsäure blauviolett und scheiden blauviolette, an der Luft sehr rasch roth werdende Nadeln ab. Bei der Reduction geben jene Hydrazide β-Amido-α-naphtol, mit Brom in essigsaurer Lösung *Dibromide* und mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 und Essigsäure bei vorsichtiger Behandlung Dinitro-α-naphtol (Schmelzpunkt 136°). Das *β-Naphtochinon-p-tolylhydrazid* krystallisirt aus Benzol und Alkohol in feinen, glänzenden, hochrothen, bei 145° schmelzenden Nadeln, die leicht von Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer von Benzin aufgenommen werden. Das *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, stellt intensiv rothe, bei 236° schmelzende, schwer lösliche Nadeln vor. *β-Naphtochinon-o-tolylhydrazid* bildet rothe, goldglänzende, bei 156° schmelzende und in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blättchen. Das *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, gleicht dem vorigen. Es schmilzt bei 254°. — Alle β-Naphtochinonhydrazide ergaben sich in unbefriedigender Ausbeute, weil stets nebenher *β-Dinaphtyldihydrochinon* gebildet wurde, und zwar in bemerkenswerther Menge. — In entsprechender Weise scheint bei der Darstellung der α-Naphtochinonhydrazide *α-Dinaphtyldihydrochinon* aufzutreten. — Derjenige Theil dieser Abhandlung, welcher über *p-* und *o-Toluolazo-α-* und *-β-naphtol* und die *isomeren Hydrazinverbindungen* handelt, hat als Material für die Dissertation F. Rathgen's[1]) gedient, welche genauere Angaben über die befolgten Darstellungsmethoden und über die Eigenschaften der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper enthält. Nachzutragen ist im Wesentlichen Folgendes: Zur Darstellung des *p-Toluolazo-α-naphtols* wurde einerseits p-Toluidin

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

(80 g) in wenig Alkohol gelöst, ein geringer Ueberschufs an
säure hinzugefügt, andererseits α-Naphtol (108 g) in Natron
gelöst und durch Neutralisiren mit einer Säure wieder ausg
das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit Wasser (etwa 12
verdünnt und die eben sauer reagirende, durch hineingew
Eisstücke abgekühlte Mischung allmählich mit einer schwa
gesäuerten Lösung von Natriumnitrit (58 g) diazotirt. Ist
diazotirende Flüssigkeit neutral oder zu stark sauer, so t
ersteren Falle keine Reaction ein und im letzteren ergiet
eine viel geringere Ausbeute, indem gröfstentheils in Natro
unlösliches Product entsteht. Das Rohproduct der glat
laufenen Reaction wird dem in der obigen Abhandlung be
benen Reinigungsverfahren unterworfen. Das reine p-Tol
α-naphtol löst sich in der Wärme fast vollständig in Baryt
leicht in Aceton, Nitrobenzol und Anilin, schwerer in E
Alkohol, Toluol und Aether, fast nicht in Benzol. Die i
gelbrothen Lösungen werden auf Zusatz von starken M
säuren blauroth bis dunkelviolett. Das *Sulfat* ergab sich
Versetzen der Acetonlösung mit Schwefelsäure als krystalli
dunkelvioletter Niederschlag. Zur Darstellung des *Aethy*
löst man 5 g p-Toluolazo-α-naphtol in 10 g absolutem
und 10 g 5 Procent Natrium enthaltendem Natrium
setzt 10 g Bromäthyl hinzu und erhitzt im geschlossenen
mehrere Stunden im Wasserbade. Der Aether erschei
Alkohol in rothen, kammförmig angeordneten, dichroi
Nadeln (Schmelzpunkt 126 bis 127°), welche sich leicht in
Nitrobenzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol löse
Methyläther wurde analog der vorigen Verbindung, aber
Kälte dargestellt. Er erscheint aus Benzol unter Zusa
absolutem Alkohol in grofsen, rothen Nadeln (Schmelzpunkt
104°), die sich leicht in Eisessig, Benzol und Aceton, s
in Alkohol lösen. Zur Darstellung des *Acetylderivates* (S
punkt 101 bis 102°) erhitzt man p-Toluolazo-α-napht
Stunden mit Acetanhydrid und Acetylchlorid im Wasser
geschlossenem Rohre, fällt mit Wasser, krystallisirt aus
und aus Essigsäure um und trennt die Acetylverbindu

noch beigemengtem p-Toluolazo-α-naphtol durch Benzin, welches nur die erstere und zwar leicht aufnimmt. — Das *o-Toluolazo-α-naphtol* löst sich ferner leicht in Methylalkohol, Aether und Aceton. Auch Natronlauge oder Barytwasser nehmen es auf. — Die sehr schwierige Darstellung des *α-Naphtochinon-o-tolylhydrazides* gelang in befriedigender Weise nach folgender Vorschrift. 5 g α-Naphtochinon wurden in Eisessig gelöst, in der Kälte eine wässerige Lösung von 5 g salzsaurem o-Tolylhydrazin und ferner 5 ccm Salzsäure und nach einigen Stunden eine weitere, reichliche Menge concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so daſs sich innerhalb eines halben Tages ein beträchtlicher Theil des Hydrazides als Chlorhydrat abschied. Das abfiltrirte Salz verlor an der Luft fast den ganzen Salzsäuregehalt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das ausfallende Salz wieder an der Luft liegen lassen. Das *Chlorhydrat* war ein dunkelblauer feiner Niederschlag.

C. Bindewald's[1]) Untersuchungen über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf α- und *β-Naphtochinon* und über *Benzolazo-α- und -β-naphtol* sind schon früher[2]) besprochen worden. Die früher als α- und *β-Naphtochinonhydrazid* bezeichneten Körper werden jetzt α- und *β-Naphtochinonphenylhydrazid* genannt. — Zur Darstellung des *Benzolazo-α-naphtols*[3]) wurde α-Naphtol (25 g) in Aetznatron (7 g) und Wasser (2 Litern) gelöst, die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt, ohne zu filtriren, eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Anilin (22,4 g) und unter Kühlen eine 20 procentige Lösung von Natriumnitrit (12,5 g) hinzugefügt. Das rohe Benzolazo-α-naphtol suspendirte Er in Wasser und brachte es nach Zusatz von Barytwasser durch Erwärmen in Lösung, wobei eine groſse Menge harziger Körper zurückblieb. Das aus dem Filtrate durch Essigsäure gefällte, sodann in Alkohol und wenig Aetzkali gelöste, durch schwaches Ansäuern mit Eisessig niedergeschlagene und schlieſslich aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirte Product zeigte die von

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886. — [2]) JB. f. 1884, 871 (Zincke und Bindewald). — [3]) JB. f. 1883, 793; f. 1884, 871.

Zincke und Bindewald[1]) angegebenen Eigenschaften. Es erscheint aus Alkohol in kleinen, tiefdunkelrothen Nadeln mit blauem, metallischem Reflex, aus Benzol in metallglänzenden, flachen Nadeln oder Blättern, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Es schmilzt, wie das mit ihm identische α-Naphtochinonphenylhydrazid[1]), bei 206° unter Zersetzung. — *β-Naphtochinonphenylhydrazid*[2]) erscheint aus heifsem Alkohol in langen, dunkelrothen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Ein *Acetylderivat* konnte im Gegensatz zu früheren Angaben Zincke's[3]) nicht erhalten werden. Anilin löste das Hydrazid in der Wärme auf, wirkte aber selbst in Gegenwart von Essigsäure nicht auf dasselbe ein. Auch Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid reagirten nicht mit dem Hydrazide.

C. Ris[4]) hat aus *Brenzkatechin* und *o-Phenylendiamin* das *Phenazin* (*Azophenylen*[5]), $C_{12}H_8N_2$, dargestellt. — Um *o-Phenylendiamin* in gröfseren Mengen zu erhalten, wird o-Nitroanilin[6]) mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt u. s. w. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. der theoretischen an constant bei 250 bis 251° siedender Base. — Zur Gewinnung des Phenazins erhitzt man gleiche Theile o-Phenylendiamin und Brenzkatechin 30 Stunden lang auf 200 bis 210°, kocht die blätterige Reactionsmasse mit Wasser aus und unterwirft sie dann der Sublimation. Das so bereitete Phenazin bildet lange, hellgelbe, glänzende, spiefsförmige Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol bei 171° schmelzen. Die Eigenschaften des Phenazins und *Hydrophenazins* entsprechen völlig denjenigen des Azophenylens, $C_6H_4{=}[-N-,-N-]C_6H_4$, und des *Hydroazophenylens* von Claus[5]). Ris hält dafür, dafs bei der Reaction zwischen o-Phenylendiamin und Brenzkatechin zuerst das Hydrophenazin (Hydroazophenylen) entstehe, aus welchem das Phenazin durch Abspaltung von Wasserstoff leicht hervorgeht. — Aus der Mischung der heifsen Benzollösungen gleichmolekularer Mengen Pikrinsäure

---

[1]) JB. f. 1884, 871. — [2]) JB. f. 1883, 1002; f. 1884, 872. — [3]) JB. f. 188 1002. — [4]) Ber. 1886, 2206. — [5]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 690 — [6]) Dieser JB. S. 798.

l Phenazin krystallisirt beim Erkalten das *Pikrat*, $C_{12}H_8N_2$ $_6H_2(NO_2)_3(OH)$, in langen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten deln aus, die bei etwa 160° zusammensintern und zwischen 0 und 190° schmelzen. Das Pikrat löst sich schwer in kaltem nzol, leichter in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr schwer Aether und fast nicht in Petroleumäther. — Das *Phenazin* itsteht auch direct beim Erhitzen von *o-Monoamidophenol.* — Das is der salzsauren Lösung des Phenazins durch Platinchlorid abschiedene *Chloroplatinat* erwies sich identisch mit dem *Platinppelsalze*, $(C_{12}H_8N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, des *Azophenylens* von laus (a. a. O.).

A. Bernthsen[1]) constatirte eine pyrogene Bildung des *henazins* (*Azophenylens*), $C_6H_4=[-N-,-N-]=C_6H_4$[2]). Dasselbe ndet sich, im Gegensatz zu Seinen früheren[3]) Angaben, unter en Zersetzungsproducten des Anilindampfes beim Hindurchleiten urch glühende Röhren neben dem Isobenzidin[3]) vor. Zur solirung des Phenazins wird das zähe, schwarze, basische eactionsproduct wiederholt mit mäfsig verdünnter, heifser alzsäure ausgezogen, die braune Lösung mit Ammoniak gellt, mit Aether extrahirt und der erhaltene Auszug wiederlt mit schwacher Salzsäure durchgeschüttelt, um die stärker sischen Substanzen zu entfernen. Die nunmehr gebliebene herische Lösung ergab durch Verjagen des Aethers, Ausziehen t heifser, verdünnter Salzsäure, Filtriren in der Kälte, Fällen t Ammoniak und Sublimation des Niederschlages das Phenazin geringer Menge, aber mit allen seinen charakteristischen genschaften.

Derselbe und H. Schweitzer[4]) besprachen das *Phenazin* *zophenylen*[5]) als Muttersubstanz von *Farbstoffen* der *Toluylenthgruppe.* — Sie erhielten aus dem *Toluylenroth*, $C_{15}H_{16}N_4 . HCl$ *(Neutralroth)*, von Witt[6]) in nachfolgender Weise das *Methyl-*

[1]) Ber. 1886, 3256. — [2]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; ser JB. S. 1066. — [3]) Derselbe, dieser JB. S. 875. — [4]) Ber. 1886, 4; Ann. Chem. 236, 332. — [5]) Dieser JB. S. 1066. — [6]) JB. f. 1879, f.

phenazin, $C_6H_4{=}[-N-,-N-]C_6H_3(CH_3)$[1]. Es ergab sich,

aus dem Toluylenroth, welches durch Reaction von Nitr dimethylanilinchlorhydrat auf m-Toluylendiamin und Oxyda des so gebildeten Toluylenblau's, $C_{15}H_{18}N_4 . HCl$[2], entsteht, Amidogruppe mit Hülfe von salpetriger Säure eliminirt we kann, wodurch eine dem Eurhodin[3] sehr ähnelnde Verbind $C_{15}H_{15}N_3$, resultirt. Diese bildet schöne, granatrothe, grün g zende Nadeln oder flache Prismen und hat schwach basis Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren mit violetter concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe, die l Verdünnen durch Grün in Blau und Violett übergeht. Die a holische Lösung ist roth, die ätherische gelbroth mit schön g gelber Fluorescenz. Der Körper ist unzersetzt sublimirbar. Es l *Dimethylamidomethylphenazin*, $N(CH_3)_2C_6H_3{=}[-N-,-N-]C_6H_3($

vor. — Führt man die gemeinschaftliche Oxydation von *p-* *nylendiamin* (1 Mol.) und *m-Toluylendiamin* (1 Mol.) aus, so steht zunächst ein *einfachstes Toluylenblau*, H_2N-C_6 $N{-}NH{-}C_6H_2(CH_3)NH_2$, und aus diesem durch Oxydation ein einf

stes *Toluylenroth*, $C_{13}H_{14}N_4.HCl$, welches zwei Amidogruppen hält. Werden diese mit Hülfe von Natriumnitrit u. s. w. entf so resultirt das *Methylphenazin*. — Danach ist das letztere Muttersubstanz der *Farbstoffe* der *Toluylenrothgruppe*. Bernthsen geht die Bildung des Toluylenroths (*Dimethyldia* *methylphenazins*) nach den folgenden beiden Gleichungen vor

$(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_4NH_{2[1]} + C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 - 4H = (CH_3)_2N_{[4]}$ $-[-_{[1]}N_{[5]}-,NH_{[4]}-]{=}C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}$ (Toluylenblau[4]) und ($

$N_{[4]}C_6H_3(H)-[-_{[1]}N_{[5]}-,N(H)_{[4]}-]{=}C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]} - 2$

$(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_3{=}[-_{[1]}N_{[5]}-,-_{[2]}N_{[4]}-]{=}C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$ (Tolu

roth). Das *Leukotoluylenroth* hat die Formel $(CH_3)_2N$ $=[-NH-,-NH-]{=}C_6H_2(CH_3)NH_2$. Die Constitution ist a

---

[1]) Dieser JB. S. 1072 f. (Merz, Methylphenazin). — [2]) JB. f. 1174 f. — [3]) JB. f. 1885, 2229 (Witt). — [4]) Witt, JB. f. 1879, 117 auch Nietzky, JB. f. 1883, 1814.

gen des *Leukomethylenblau's*, *Leukothionins* (Leukobase des 'schen Violetts) u. s. w. Die Rolle des Schwefels in der enblaugruppe kommt in den Leukoverbindungen der Farbler Toluylenrothgruppe einer Imidogruppe zu. — Auch die luylenroth in nächster Beziehung stehenden *Safranine* hält hsen für *Phenazinderivate*. — Zur Ausführung der Diazou. s. w. des Witt'schen [1]) Toluylenrothes wird letzteres (50 g) Erhitzen in 15 bis 20 Thln. Alkohol mit Zusatz von so viel trirter Schwefelsäure gelöst, dafs die Flüssigkeit anfängt, viowerden, in die erkaltete und noch mit Eis abgekühlte Lösung ncentrirte Auflösung von Natriumnitrit (30 g) eingetragen e nunmehr blaue Flüssigkeit nach einigem Stehen langsam m Wasserbade erwärmt, wobei Stickstoff entweicht und die keit schön violett wird. Nach Beendigung der Reaction man die Hauptmenge des Alkohols durch Abdampfen, nt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Alkali. Das in , dunkelrothen, broncegrün glänzenden Blättern oder niederfallende *Dimethylamidomethylphenazin*, $C_{15}H_{15}N_3$ $(CH_3)_2-C_6H_3=[-N-,-N-]=C_6H_3(CH_3)$ (siehe oben), wird aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es löst sich hwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, form, viel schwerer in Aether. Der Körper schmilzt bei s 171° und sublimirt später grofsentheils unzersetzt in n, rothen, grün glänzenden Nädelchen. Bei längerer kung reduciren Zinnchlorür und Salzsäure das Dimethylnethylphenazin, wobei farbloses *Dimethylamidomethylhydroin* entsteht. Letzteres läfst sich leicht wieder zurückn und löst sich in Aether oder verdünnten Säuren. Als off hat das Dimethylamidomethylphenazin wegen seines zu h basischen Charakters keine Bedeutung. Es färbt die je nach den Umständen violett bis lachsroth. — Zur Darg des *einfachsten Toluylenblau's* (siehe oben). oder *Amidondoamins*, $N=[-C_6H_4NH_2,-C_6H_2(CH_3,NH,NH_2)]$, löst man

---

[1]) B. f. 1879, 1174.

54,3 g *salzsaures p-Phenylendiamin* und 58,2 g *salzsaures m*
luylendiamin in 18 Litern Wasser, setzt 600 g essigsaures Nat
und allmählich unter Kühlen 750 g officinelle Eisenchloridlö
hinzu. Das *salzsaure Amidomethylindoamin* scheidet sich r
und in guter Ausbeute in schwarzen Blättchen aus, die grü
Oberflächenglanz zeigen. Ein Rest des *Farbstoffes* wird du
Kochsalz ausgefällt. Der Körper löst sich leicht in Wasser
blauvioletter Farbe, welche nicht durch Essigsäure, aber du
Mineralsäuren in Braunroth übergeführt wird. Natronlauge f
die *Farbbase* als dunkle, amorphe Masse. Beim Kochen
wässerigen Lösung geht die blauviolette Farbe in Roth üb
indem die *Leukoverbindung* des Blau's entsteht. — Zur Dars
lung des *einfachsten Toluylenroths* wird das Chlorhydrat des
fachsten Toluylenblau's in 15 Litern Wasser gelöst, etwas S
säure hinzugesetzt und unter Hindurchleiten von Luft (einen
lang) gekocht, bis eine Probe auf Filtrirpapier einen rein rot
Fleck giebt, dessen farbloser Rand durch essigsaures Eiseno
nicht mehr blau gefärbt wird. Aus dem erkalteten Filtrate w
der *Farbstoff* durch Kochsalz niedergeschlagen und darauf
krystallisirt. Er stellt alsdann kleine, rothe, schwach g
glänzende Nadeln oder Prismen von der Formel $C_{13}H_{12}N_4$.H
des *salzsauren Diamidomethylphenazins* vor. Der Körper äh
sehr dem gewöhnlichen salzsauren Toluylenroth, ist a
von etwas gelblicherer Nüance. Beim Lösen in concentrir
Säuren und nachfolgendem Verdünnen zeigt er dieselben schö
Färbungen wie das Toluylenroth. Die Lösung in concentrir
Salzsäure ist schön königsblau und wird beim Verdünnen
nächst violett, dann roth. Die freie *Farbbase* löst sich ziem
leicht in heifsem, schwerer in kaltem Alkohol und hinterlä
beim Verdunsten in grün glänzenden Krusten. Die alkoholis
Lösung ist roth und fluorescirt stark gelbgrün, ebenso wie
jenige des *Sulfats*. — Behufs der Diazotirung des „*einfach*
Toluylenroths" oder *salzsauren Diamidomethylphenazins* w
zunächst durch Ammoniak die Base ausgefällt, diese nach
Filtriren und Abpressen in kochendem Alkohol gelöst, die Lös
bis zur Violettfärbung angesäuert und langsam in der Kälte

überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen entwich Stickstoff. Aus der kalt filtrirten Flüssigkeit ergab sich durch Verjagen des meisten Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umksystallisiren aus Alkohol das *Methylphenazin* von Merz[1]). Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Sehr charakteristisch ist die folgende Reaction. Zinnchlorür erzeugt in der verdünnten, salzsauren Lösung einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in gekrümmten, grünen Nadeln wieder abscheidet. Auch in sehr verdünnten Lösungen entsteht noch eine Grünfärbung. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung einer complicirteren *Hydroverbindung*. Nach Bernthsen und Schweitzer ist dieses Methylphenazin unzweifelhaft[2]) das nächst höhere Homologe des Claus'schen[3]) Azophenylens (Phenazins). Beide Körper sublimiren leicht in hellgelben Nadeln, lösen sich in Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, vereinigen sich mit Brom und geben analoge *Platin-*, *Gold-*, *Quecksilber-* u. s. w. *Doppelsalze*. *Silbernitrat* erzeugt mit beiden Körpern gelbe, in der Hitze lösliche und beim Erkalten in Blättchen auskrystallisirende Niederschläge. Auch das Verhalten gegen Zinnchlorür ist beim Azophenylen und Methylphenylazin das gleiche. — Wenn bei der Diazotirung des *einfachsten Toluylenroths* statt überschüssigen Natriumnitrits nur 1 Mol. des letzteren angewendet wird, so wird im Wesentlichen nur eine einzige Amidogruppe eliminirt und es entsteht *Monoamidomethylphenazin*, $(NH_2)C_6H_3{=}[-N-,-N-]{=}C_6H_3(CH_3)$, welches dem obigen Dimethylamidomethylphenazin sehr ähnelt, aber eine rothe, salzsaure Lösung giebt. Die Verbindung sublimirt in orangefarbigen Nadeln und zeigt in ätherischer Lösung starke, grünlichgelbe Fluorescenz. — Beim Kochen des *Methylphenazins* mit rauchender Salpetersäure entsteht eine gelbe *Verbindung*

---

1) Dieser JB. S. 1072 f. — 2) Siehe Merz (a. a. O.) — 3) JB. f. 1872, ; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; dieser JB. S. 1066; Bernthsen, daselbst 1067.

von saurem Charakter, die in Ammoniak löslich ist. Der ungelöst bleibende Rückstand lieferte bei nachfolgender Oxydation sehr geringe Mengen eines rothen *Farbstoffes* vom Charakter der *Phenazinfarbstoffe*. — Werden *p*- und *m-Phenylendiamin* zusammen oxydirt, so entsteht nicht das erwartete, dem einfachsten Toluylenblau analoge *Amidoïndoamin*, sondern die Reaction verläuft nicht glatt.

Nach V. Merz[1]) wirken die *aromatischen Monoamine* viel leichter auf mehrwerthige als auf einwerthige *Phenole* ein. Derselbe hat weiter auch die Umsetzungen *mehrwerthiger Amine* mit Phenolen studirt, und zwar namentlich diejenigen der beiderseitigen o-Verbindungen. In dieser Weise gelangt man zu den Hydroverbindungen einer neuen Körperclasse, der sogenannten *Phenazine* oder *Diphenylenazine*, deren erster Repräsentant, das Phenazin, die Formel $C_6H_4=[-N-,-N-]=C_6H_4$ haben würde. — J. Klingel und später C. Ris untersuchten zunächst die Einwirkung des *Brenzkatechins*, $C_6H_4(OH)_{2[1,2]}$, auf *o-Toluylendiamin* ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$). Erhitzt man äquimolekulare Mengen der beiden Körper in geschlossenem Rohre auf weniger als 200°, so resultirt eine Molekülverbindung — *Brenzkatechin - o - Toluylendiamin*, $C_6H_6O_2.C_7H_{10}N_2$ —, die aus Petroleumäther in weißen, bei 78° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Bei Steigerung der Temperatur auf 200 bis 220° erfolgt unter Wasserabspaltung eine langsam verlaufende Reaction. Nach 50stündiger Einwirkung wurde die blätterige Reactionsmasse mit warmem Wasser ausgewaschen und sodann in heißem Weingeist gelöst. Die dunkel gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Wasser zunächst eine schwarze flüssige Masse, dann hellere Flocken. Aus dem heißen Filtrate krystallisirten hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°, die sublimirbar sind, mit Wasserdampf schwer, für sich nicht ganz unzersetzt, bei etwa 350°, destilliren. Die Dämpfe des Körpers reizen die Schleimhäute. Kaltes Ligroïn und selbst kochendes Wasser nehmen den Körper nur sehr schwer, die sonstigen gebräuchlichen Lösungsmittel aber leicht auf. Der Analyse nach

[1]) Ber. 1886, 725.

r derselbe nicht das erwartete *Dihydroderivat* des *Methyl-enazins*, sondern letzteres selbst, $C_6H_4=[-N-,-N-]=C_6H_3(CH_3)$. ie Verbindung hat basischen Charakter und löst sich in verünnten Säuren mit gelber Farbe. Die Lösung in concentrirter chwefelsäure ist blutroth gefärbt. Aus derjenigen in verdünnter alzsäure fällt Platinchlorid in hellgelben Blättchen ein *Platin-loppelsalz* aus, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem eifsem Weingeist röthlichgelb wird, bei 100 bis 120° das rystallwasser abgiebt und dann der Formel $(C_{13}H_{10}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ entspricht. Das direct ausgefällte Salz enthält 6, das us Weingeist krystallisirte 3 Moleküle Wasser. Das *Pikrat*, $C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, löst sich schwer in kaltem Benzol nd erscheint aus heifser Lösung in gelben kugeligen Krystall-ggregaten, welche unter Zersetzung bei etwa 168° schmelzen. ine kalte, mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung es Methylphenazins gesteht beim Einleiten von Schwefelwasser-toff zu einem Brei von weifsen, silberglänzenden Blättchen. ie Reindarstellung dieses Körpers ist schwierig, weil sich der-lbe an der Luft leicht verändert. Merz hält ihn für das *Di-ydromethylphenazin* und vermuthet, dafs dieses auch bei der inwirkung des Brenzkatechins auf das o-Toluylendiamin zu-ächst entstanden, aber durch Zutritt von Luft bei der Reini-ung in Methylphenazin verwandelt worden sei.

F. R. Japp und C. J. Burton[1]) führten *Ditolanazotid*, $_{28}H_{20}N_2$[2]), in *Diphenanthrylenazotid*, $C_{28}H_{16}N_2$[3]), über. Japp und ilson[2]) hatten diesen Körpern die resp. Formeln $(C_6H_5-\overset{\shortparallel}{C}-N-\overset{\shortparallel}{C}-H_5)_2$ und $(-C_6H_4-\overset{\shortparallel}{C}-N-\overset{\shortparallel}{C}-C_6H_4-)_2$ beigelegt, in welchen die Art r Vertheilung der überschüssigen Affinitäten in der geschlossenen ette unentschieden geblieben war. Erdmann[4]) hatte beim hitzen von Ditolanazotid, welches Er als *Benzoïnimid*, $C_{14}H_{11}N$, zeichnete, mit Natronkalk ein gelbes krystallinisches Sublimat

---

1) Chem. Soc. J. 49, 843. — 2) Japp u. Wilson, dieser JB.: Ketone. 3) Sommaruga's Phenanthrenazotid, JB. f. 1880, 737. — 4) JB. f. 5, 338.

erhalten, von welchem ein Theil sich in concentrirter Schw
säure mit prächtiger tiefblauer, ein anderer mit schön viol
rother Farbe löste. Nach Japp und Burton rührten diese
actionen einerseits von Diphenanthrylenazotid und anderers
von einem Gemische dieses Körpers mit unverändertem Ditol
azotid her. Als Dieselben ein Gemisch von Ditolanazotid u
Natronkalk in Glasröhren erhitzten und die Dämpfe über k
nigen, mäſsig stark rothglühenden Natronkalk streichen lieſs
setzte sich dicht hinter dem glühenden Theile der Röhre Diph
anthrylenazotid in gelben Nadeln und an einer entfernte
Stelle ein Gemisch des letzteren mit Ditolanazotid als bla
gelbes Sublimat ab, während aus dem offenen Ende des Qob
unverändertes Ditolanazotid entwich. Zur Entfernung des letzte
Productes wurden die Sublimate mit Benzol ausgekocht,
Rückstand noch mit concentrirter alkoholischer Salzsäure aus
zogen und schlieſslich mit kochendem Alkohol gewaschen.
Ausbeute betrug etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte des Ditolanazoti
Das Product erwies sich identisch mit Diphenanthrylenazotid.

E. Fischer[1]) machte Notizen über *Hydrazine*. —
Phenylhydrazin zersetzt sich etwas bei der Destillation un
gewöhnlichem Drucke, ebenso wie die meisten seiner Deriv
Die Base ist daher unter vermindertem Drucke (35 mm)
destilliren. Das specifische Gewicht der so gereinigten Base
1,097 bei 22,7°, bezogen auf Wasser von 4°. Der Siedepu
liegt bei 241 bis 242° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) u
750 mm Druck. — Um *Methylphenylhydrazin*[2]) in gröſserer Me
darzustellen, wurde das früher[2]) angegebene Verfahren et
abgeändert. E. Fischer und A. Schlieper verfuhren in folg
der Weise. Ein Gemisch von 5 kg käuflichem *Methylphenylnitr
amin* und 10 kg Eisessig wurde nach und nach in ein Gem
von 35 kg Wasser und 20 kg Zinkstaub eingetragen. Bei d
mehrere Stunden dauernden Reduction hält man durch Zus
von Eis die Temperatur zwischen 10 und 20°. Nach me
stündigem Stehenlassen wurde nahezu bis zum Sieden erhit

[1]) Ann. Chem. **236**, 198. — [2]) JB. f. 1877, 500.

heifs filtrirt und der hinterbleibende Zinkstaub wiederholt mit warmer, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Sodann fällte Er mit viel stark concentrirter Natronlauge, zog mit Aether aus und verdunstete diesen Auszug. Es resultirten 2185 g rohes Methylphenylhydrazin mit etwas Methylanilin. Auch dieses Hydrazin wird am besten unter vermindertem Druck destillirt. Unter 35 mm Druck siedet dasselbe bei 131° (Quecksilberfaden im Dampf), unter 745 mm Druck u. s. w. bei 227°, in letzterem Falle mit schwacher Zersetzung.

A. Michaëlis[1]) fand, dafs sich *Natrium* in heifsem *Phenylhydrazin* leicht und unter Entwickelung von viel Ammoniakgas auflöst. 3 Mol. Phenylhydrazin nahmen fast 2 Atome Natrium auf. Es entstand eine feste Verbindung — *Phenylhydrazinnatrium* (*Natrium-Phenylhydrazin*), $C_6H_5N_2NaH_2$ — neben Anilin und Ammoniak, gemäfs der Gleichung $3\,C_6H_5N_2H_3 + 2\,Na = 2\,C_6H_5N_2NaH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$. Nach Demselben geht die Reaction glatt derart vor sich, dafs der durch das Natrium aus 2 Mol. des Hydrazins verdrängte Wasserstoff 1 Mol. Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt. Zweckmäfsig wendet man bei der Darstellung des Phenylhydrazinnatriums einen Ueberschufs von Hydrazin an, da sonst die letzten Antheile des Natriums sich nur bei sehr langem Erwärmen auflösen. In 70 g Phenylhydrazin werden in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre allmählich 8 g Natrium eingetragen, indem man jedesmal bis zur beginnenden Einwirkung erwärmt. Zuletzt wird einige Zeit lang erwärmt, um alles Natrium zu lösen, darauf im Vacuum bei nicht über 200 bis 210° das Anilin und das Phenylhydrazin abdestillirt. Das sodann resultirende Phenylhydrazinnatrium ist eine harte, rothgelbe, durchsichtige Masse, welche über 200 bis 210° in Ammoniak, Stickstoff und Mononatrium-Anilin zerfällt. Die gepulverte Verbindung entzündet sich oft an der Luft sehr leicht, weshalb man sie am besten unter absolutem Aether zerreibt. An der Luft zieht ferner die Substanz rasch Feuchtigkeit an, indem sie zuerst weifs wird und dann zerfliefst. Beim Zersetzen

---

[1]) Ber. 1886, 2448.

des Körpers mit Wasser wird Phenylhydrazin regenerirt. — Bei allmählichem Versetzen der Natriumverbindung mit einer dem Natrium entsprechenden Menge Bromäthyl in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben erfolgte eine heftige Reaction, nach deren Ablauf einige Zeit erwärmt wurde. Das Filtrat und der Aetherauszug des Niederschlages hinterliefsen beim Verdampfen ein Oel, welches in Aether gelöst wurde. Diese Lösung behandelte Er mit Wasser, trocknete, verdampfte sie und destillirte den Rückstand fractionirt, wobei sich das *unsymmetrische Aethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$ (Siedepunkt 230 bis 232°), von E. Fischer und Ehrhard[1]) ergab. Daraus folgt, dafs das Phenylhydrazinnatrium die *Constitution* $C_6H_5N(Na)NH_2$ hat. Dasselbe ist sehr reactionsfähig. So liefert es mit Benzylchlorid leicht *Benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2$. Letzteres bildet eine dicke farblose Flüssigkeit. Sein *salzsaures Salz*, $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2.HCl$, ist in Wasser schwer löslich und leicht krystallisirbar.

A. Michael[2]) hat die Nitrirung des *Phenylhydrazins* ausgeführt. — Zunächst berichtete Derselbe indessen über Versuche, die Grundsubstanz der *Hydrazine* (*Hydrazin* schlechthin) darzustellen. Die Absicht, das *Nitrosobenzenylisodiphenylamidin*[3]) (*Benzenylisodiphenylnitrosoamidin*) von Bernthsen zu reduciren, mufste aufgegeben werden, weil letztere Verbindung nicht erhalten werden konnte. Wenn sorgfältig getrockneter Salpetrigsäure-Amyläther mit *Benzenyldiphenylamidin* erhitzt wird, so findet auch in mehreren Stunden keine Einwirkung statt. Ebensowenig erfolgt eine Reaction in der Kälte. Michael folgert daraus, dafs Bernthsen mit feuchtem Amylnitrit gearbeitet habe und dafs das vermeintliche Nitrosobenzenyldiphenylamidin nichts anderes als unreines Benzanilid gewesen sei. — Die Nitrirung des Phenylhydrazins bereitet grofse Schwierigkeiten, indem selbst seine zweifach substituirten Säurederivate gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich sind. Durch Eintragen von *Phenylacetazid* in ein

---

[1]) JB. f. 1879, 461; f. 1884, 864. — [2]) Ber. 1886, 1386. — [3]) JB. f. 1878, 745.

sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure resultirt eine amorphe gelbliche Substanz, welche sich schon beim Stehenlassen weitgehend zersetzt. Das in ähnlicher Weise aus dem *Dibenzoylderivate* sich ergebende Product war zwar beständiger, liefs sich aber ebenfalls nicht krystallisirt gewinnen. Der gelbe Körper giebt bei der Behandlung mit Alkalien Ammoniak oder eine ähnlich wie dieses riechende Base. Glatt verläuft die Nitrirung, wenn von einem Derivate des Phenylhydrazins ausgegangen wird, in welchem sämmtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradicale vertreten sind. Es diente zu diesem Zwecke das *Acetphenylcitraconazid*, welches man leicht durch Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in wässeriger Citraconsäure und Behandeln der schönen gelben Verbindung mit Acetylchlorid gewinnt. Der Körper schmilzt bei 94° und wird aus seiner Auflösung in kalter Schwefelsäure durch Eintragen in Eiswasser unverändert wieder abgeschieden. Um die Substanz zu nitriren, löst man sie in kalter Schwefelsäure und giefst die Flüssigkeit in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das so entstehende *Mononitroacetphenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2(COCH_3)=(CO)_2=C_3H_4$, ist nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol rein und bildet alsdann gelbliche, bei 124° schmelzende Prismen. Wird die Verbindung einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat erwärmt und das durch Salzsäure ausgefällte Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *saure Mononitrophenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2H_2-CO-C_3H_4(CO_2H)$, in orangegelben, bei 206 bis 207° schmelzenden Prismen. Dieser Körper liefert bei der Behandlung mit einer wässerigen Sodalösung das *Mononitrophenylhydrazin*. Das Nitroacetphenylcitraconazid und das saure Nitrophenylcitraconazid lösen sich in Alkalilaugen auf und liefern beim Kochen mit diesen eine wie Ammoniak riechende *Base*. Das *Chloroplatinat* der letzteren krystallisirt wie dasjenige des Ammoniums. Ob die Base wirklich Ammoniak war, blieb einstweilen noch unentschieden.

J. A. Bladin's[1]) Abhandlungen üb *Cyan* auf *Phenylhydrazin* sind als sch auch in ein anderes Journal[2]) übergegan

M. Pickel[3]) hat Verbindungen des stellt. — *Benzophenonphenylhydrazin*, (C_6H tirt durch mehrstündiges Erhitzen von mehr als der berechneten Menge Phen Alkohol auf dem Wasserbade. Beim Er Verbindung in Krystallen ab. Die aus h gebenden farblosen, glänzenden Nadeln sc sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in l in kaltem Alkohol. 20procentige Salzsä bei längerem Erhitzen theilweise in Phe phenon. — *Benzoïnphenylhydrazin*, $C_6H_5C=N$

bildet sich leicht bei längerem Erhitzen schüssigem Phenylhydrazin und etwas A bade. Die bei dem Verdampfen hinter wird nach dem Waschen mit Essigsäure a Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Es erg bei 155° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chlorof lösen. — *Benzilphenylhydrazin*, $C_6H_5C=$

$-C_6H_5$, ergiebt sich durch Erwärmen ein von Benzil mit überschüssigem, salzsau dem Wasserbade. Die sich ausscheidend färbten Nadeln schmelzen nach dem Umk form bei 225°. Der Körper entsteht 2 Mol. Phenylhydrazin. Er löst sich lei form und Benzol, schwer in Alkohol un Schwefelsäure färbt ihn dunkelviolett. bindung mit starker Salzsäure wird kein rirt. — *Glyoxaldiphenylhydrazin*, C_6H_5-HN

---

[1]) JB. f. 1885, 1117. — [2]) Bull. soc. chim. [3]) Ann. Chem. 232, 228. — [4]) E. Fischer, J 1884, 1624.

sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure resultirt eine amorphe gelbliche Substanz, welche sich schon beim Stehenlassen weitgehend zersetzt. Das in ähnlicher Weise aus dem *Dibenzoylderivate* sich ergebende Product war zwar beständiger, liefs sich aber ebenfalls nicht krystallisirt gewinnen. Der gelbe Körper giebt bei der Behandlung mit Alkalien Ammoniak oder eine ähnlich wie dieses riechende Base. Glatt verläuft die Nitrirung, wenn von einem Derivate des Phenylhydrazins ausgegangen wird, in welchem sämmtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradicale vertreten sind. Es diente zu diesem Zwecke das *Acetphenylcitraconazid*, welches man leicht durch Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in wässeriger Citraconsäure und Behandeln der schönen gelben Verbindung mit Acetylchlorid gewinnt. Der Körper schmilzt bei 94° und wird aus seiner Auflösung in kalter Schwefelsäure durch Eintragen in Eiswasser unverändert wieder abgeschieden. Um die Substanz zu nitriren, löst man sie in kalter Schwefelsäure und giefst die Flüssigkeit in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das so entstehende *Mononitroacetphenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2(COCH_3)=(CO)_2=C_3H_4$, ist nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol rein und bildet alsdann gelbliche, bei 124° schmelzende Prismen. Wird die Verbindung einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat erwärmt und das durch Salzsäure ausgefällte Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *saure Mononitrophenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2H_2-CO-C_3H_4(CO_2H)$, in orangegelben, bei 206 bis 207° schmelzenden Prismen. Dieser Körper liefert bei der Behandlung mit einer wässerigen Sodalösung das *Mononitrophenylhydrazin*. Das Nitroacetphenylcitraconazid und das saure Nitrophenylcitraconazid lösen sich in Alkalilaugen auf und liefern beim Kochen mit diesen eine wie Ammoniak riechende *Base*. Das *Chloroplatinat* der letzteren krystallisirt wie dasjenige des Ammoniums. Ob die Base wirklich Ammoniak war, blieb einstweilen noch unentschieden.

phenon durch directe Bromirung d
lösung gab befriedigende Resultate.
mit 1 Mol. Bromacetophenon in alk
len durch Eiswasser versetzt wurde
Krystalle ab. Nach Waschen der le
dünntem Alkohol wurden dieselb
umkrystallisirt. Es resultirten schö
137° schmelzende Nadeln der Verb
welche an der Luft beständig ware
zersetzt wurden. Am stärksten wirl
concentrirte Salzsäure ein. Die Lös
säure scheidet beim Eingiefsen in ka
leicht lösliche Flocken ab. Der Kö
Aether, Chloroform, Schwefelkohle
Verdunsten der Lösungen hinterblei
Alkohol und Ligroïn nehmen ihn
Hitze vollständig auf.

C. Bülow[1]) hat durch Erhit
organischen Säuren einige complicirte
Die *Phenylhydrazide* der *Aepfelsäu*
und *Phenylessigsäure* wurden durc
Säuren mit der für die Bildung d
lichen Menge Phenylhydrazin auf 1
entwich, bereitet. Die Schmelzen
dünnter Essigsäure und kohlensaur
hinterbleibenden Hydrazide aus dem
mittel umkrystallisirt. Die Producte
des Monobenzoylphenylhydrazins[2]).
gende charakteristische, neue Farb
Hydrazide in concentrirter Schwefe
Oxydationsmittels (Eisenchlorid, sa
Kalium u. s. w.) sehr intensiv rot
Aepfelsäurediphenylhydrazid, (C_6H_5
aus heifsem, verdünntem Alkohol i

---

[1]) Ann. Chem. 236, 194. — [2]) JB. f.

entsteht sehr leicht durch gelindes Erwärmen des *Glyoxals* mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium in wässeriger Lösung. Der Körper erscheint aus heifsem Alkohol in feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°, die in Wasser und Ligroïn fast unlöslich, dagegen in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Base ist einsäurig. Ihre warme, alkoholische Lösung giebt mit starker Salzsäure rothgelbe Kryställchen des *Chlorhydrats*, $C_{14}H_{14}N_4 . HCl$. Das Salz wird schon durch Wasser zerlegt und schmilzt bei 155 bis 156°. Das in analoger Weise zu erhaltende *Sulfat* ist ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Ueberschüssiges Zinnchlorür löst die Verbindung in der Hitze leicht und reducirt sie. — Die drei *Mononitrobenzylidenphenylhydrazine*, $NO_2C_6H_4CH{=}N_2H{-}C_6H_5$, entstehen leicht durch Versetzen einer nicht zu verdünnten, alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin mit *m-*, *o-* oder *p-Mononitrobenzaldehyd*, wobei sich schön rothe Nadeln ausscheiden. Das o-Derivat schmilzt bei 153°, die m-Verbindung bei 121° und die p-Verbindung bei 155°. — *Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4{=}C_2O_2{=}N_2H{-}C_6H_5$ [1]), resultirt neben salzsaurem Phenylhydrazin, wenn man eine ätherische Lösung von *Phtalylchlorid* unter Abkühlen allmählich mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallirt. Das Product bildet gelbe, bei 178° schmelzende Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform, mit röthlichgelber Farbe in siedender verdünnter Natronlauge.

O. Hefs [2]) studirte die Einwirkung von *Monobromacetophenon* auf *Phenylhydrazin*. Er fand, dafs sowohl der Ketonsauerstoff als auch das eine Bromatom des Bromacetophenons mit zwei resp. einem Wasserstoff des Hydrazins in Form von Wasser oder Bromwasserstoff austritt, indem eine *Verbindung*, $C_6H_5{-}N_2{-}C_2H_2{-}C_6H_5$, resultirt. Die Phenylgruppen scheinen sich an der Reaction nicht zu betheiligen. — Die Darstellung von *Monobromaceto-*

---

1) Vgl. auch Hötte, diesen JB. S. 1081. — 2) Ann. Chem. 232, 234.

137° schmelzende Nadeln der Verbindung C_6H_5–N
welche an der Luft beständig waren, aber durch
zersetzt wurden. Am stärksten wirkte Salpetersäu
concentrirte Salzsäure ein. Die Lösung in concentri
säure scheidet beim Eingiefsen in kaltes Wasser wei
leicht lösliche Flocken ab. Der Körper löst sich
Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essi
Verdunsten der Lösungen hinterbleibt er in schön g
Alkohol und Ligroïn nehmen ihn in der Kälte s
Hitze vollständig auf.

C. Bülow[1]) hat durch Erhitzen von *Pheny*
organischen Säuren einige complicirte *Säurehydrazide*
Die *Phenylhydrazide* der *Aepfelsäure*, *Weinsäure*,
und *Phenylessigsäure* wurden durch Erhitzen der
Säuren mit der für die Bildung des neutralen Sa
lichen Menge Phenylhydrazin auf 120 bis 140°, so
entwich, bereitet. Die Schmelzen wurden success
dünnter Essigsäure und kohlensaurem Ammonium
hinterbleibenden Hydrazide aus dem jedesmal passe
mittel umkrystallisirt. Die Producte zeigten fast a
des Monobenzoylphenylhydrazins[2]). Sie gaben a
gende charakteristische, neue Farbenreaction. Ein
Hydrazide in concentrirter Schwefelsäure wird be
Oxydationsmittels (Eisenchlorid, salpetrige Säure,

schmelzenden Blättchen, die sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig lösen. — *Weinsäurediphenylhydrazid*, $(C_6H_5N_2H_2CO)_2(CHOH)_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Eisessig in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 226°. — *Schleimsäurediphenylhydrazid*, $C_6H_4(OH)_4(CON_2H_2C_6H_5)_2$, wird von den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, von siedendem Phenylhydrazin aber leicht aufgenommen. Es erscheint aus letzterem in schönen, weifsen, bei 238 bis 240° schmelzenden Blättchen. — *Phenylessigsäurephenylhydrazid*, $C_6H_5CH_2CO-N_2H_2C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, flachen, bei 168 bis 169° schmelzenden Spiefsen. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — *Oxalsäuremonophenylhydrazidäthyläther*, $C_6H_5N_2H_2-COCO_2C_2H_5$, entsteht durch Erhitzen von Oxalsäureäther in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin bis zum beginnenden Sieden. Er scheidet sich beim Erkalten in grofsen, bei 119° schmelzenden Blättern aus. — *Benzilmonophenylhydrazin*, $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)COC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Benzil mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer rein gelben Farbe erhalten. Man läfst erkalten und fügt essigsäurehaltiges Wasser hinzu, wobei sich der Körper als zähe Masse abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grofsen, gelben Spiefsen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°.

B. Hötte[1]) machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Anhydride organischer Säuren*. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol) mit Phenylhydrazin (1 Mol.) auf 150° entsteht *Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$, welches aus dem zuvor mit kaltem Alkohol behandelten, harzigen Reactionsproducte durch Ausziehen mit heifsem Alkohol und Krystallisirenlassen in schön gelben, bei 177 bis 178° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Kochende Alkalilaugen zerlegen die Substanz unter Wasseraufnahme in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Salzsäure wirkt erst bei 150° ebenso ein. Benzoylchlorid liefert mit Phtalylphenylhydrazin bei bis 170° das *Benzoylderivat*, $C_6H_4(CO)_2N_2(C_6H_5CO)C_6H_5$, des

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 99.

letzteren, welches aus Benzol in weifsen, bei 193° schmelzenden Tafeln erscheint. Salpetrige Säure führt das Phtalylphenylhydrazin in eine schön krystallisirende *Verbindung* (*Nitrosoderivat?*) über. — Bei der Reaction von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid wird aufser Wasser auch Ammoniak abgespalten. Aus dem Producte kann eine *Substanz*, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, abgeschieden werden, die schwach gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 210° bildet. — *Bernsteinsäureanhydrid* (1 Mol.) und *Phenylhydrazin* (1 Molekül) lieferten *Succinylphenylhydrazin*, $C_2H_4(CO)_2N_2H-C_6H_5$, welches in Blättchen vom Schmelzpunkt 156° krystallisirt.

G. Pellizari[1]) untersuchte die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen*. — *m-Monoamidobenzoësäure* (1 Mol.) löst sich ziemlich leicht in heifsem Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht reichlich Ammoniak in Folge der Zersetzung eines Theiles des Phenylhydrazins, und es resultirt neben unzersetzter m-Amidobenzoësäure *m-Monoamidobenzoylphenylhydrazid*, $C_6H_4(NH_2)CO-N_2H_2-C_6H_5$. Zur Isolirung des letzteren behandelt man das Reactionsproduct mit Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus wenig Alkohol und dann aus siedendem Wasser um. Die erhaltenen weifsen, glänzenden Blättchen schmelzen bei 151°. Sie lösen sich nicht in kalten Alkalilaugen. Mit Säuren bildet der Körper lösliche *Salze*. Alkalien oder Säuren spalten das Hydrazid in der Hitze in seine Bestandtheile. Mit Furfurol resultirt eine schöne Rothfärbung, wie sie die m-Amidobenzoësäure giebt. — *Säureamide* reagiren ferner mit *Phenylhydrazin* im Sinne der Gleichung $(C_nH_mCO)NH_2 + NH_2-NHC_6H_5 = (C_nH_mCO)NH-NHC_6H_5 + NH_3$, indem die Amidogruppe aus der Säure abgespalten wird. So giebt *Formamid Formylphenylhydrazid*, $(HCO)-N_2H_2-C_6H_5$, zu dessen Reingewinnung man das Rohproduct entweder aus Alkohol umkrystallisirt oder mit durch Salzsäure angesäuertem, kaltem Wasser von überschüssigem Phenylhydrazin befreit und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper bildet weifse,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 200.

zende, bei 145° schmelzende Blätter. Er löst sich leicht in hol, schwer in Aether und kaltem Wasser. Mineralsäuren Alkalien zersetzen ihn leicht. Auch Wasser bewirkt lang- Zersetzung, namentlich in der Siedehitze. Läfst man *Form-* l einen Tag lang mit einem Gemische aus 1 Thl. salz- em Phenylhydrazin, 1 Thl. essigsaurem Natrium und 10 Thln. ser in der Kälte stehen, so entsteht ebenfalls das Formyl- ylhydrazid. — *Acetamid* und *Benzamid* liefern unter glei- Bedingungen *Acetylphenylhydrazid*, $(CH_3CO)-N_2H_2-C_6H_5$ [1]), *Benzoylphenylhydrazid*, $(C_6H_5CO)-N_2H_2-C_6H_5$ [2]). Die Reac- mit Acetamid vollzieht sich sehr rasch, diejenige mit Benz- erst bei vier- bis fünfstündigem Kochen. — *Harnstoff* ol.) löst sich ziemlich leicht in Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei esetztem Erhitzen entweicht Ammoniak und es entsteht *ylsemicarbazid*, $CO(NH_2)-N_2H_2-C_6H_5$ (Schmelzpunkt 170° [3]). h langes Kochen des Körpers mit Phenylhydrazin liefs sich zweiter Phenylhydrazinrest einführen. — *Thioharnstoff* ver- sich gegen Phenylhydrazin (bei 170 bis 180°) genau wie stoff. Es resultirt *Phenylsemithiocarbazid*, $CS(NH_2)-N_2H_2$ H_5 [4]), in schlechter Ausbeute. — Wenn man *Phtalimid* (10 g) Phenylhydrazin (15 g) einige Zeit auf 120 bis 130° erhitzt, ist sich ersteres unter reichlicher Entwickelung von Ammo- auf und schliefslich erstarrt das Ganze. Durch wiederholtes rystallisiren des Productes aus Alkohol resultirt die *Ver- ung* $C_6H_4=[-CO-, -CO-]=N-NH-C_6H_5$ (*Anilophtalamid*) in nen, langen, bei 179 bis 180° unzersetzt schmelzenden Nadeln in kleinen Kryställchen. Die Substanz löst sich sehr schwer Vasser, schwer in Aether und Benzin, ziemlich leicht in em, schwer in kaltem Alkohol. Säuren und Alkalien lassen Körper in der Kälte unverändert. Beim Erhitzen mit 10 pro- ger Kalilauge löst sich derselbe. Aus der Lösung fällt Salz- e *Phenylhydrazinphtalsäure*, $C_6H_5N_2H_2-COC_6H_4(CO_2H)$, aus,

---

JB. f. 1877, 497 (*Monoacetylphenylhydrazin*). — [2]) Daselbst (*Mono- ylphenylhydrazin*). — [3]) Daselbst S. 496. — [4]) JB. f. 1882, 606 (*Phenyl- emicarbazid*).

welche aus Alkohol in weifsen, bei 163° schmelzenden Blättch krystallisirt, sich ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäu schwer in Aether und Benzin löst und beim kurzen Kochen verdünnten Alkalilaugen in Phenylhydrazin und Phtalsäure spalten wird. Bei längerem Kochen mit sehr concentrirter Ka lauge geht die Phenylhydrazinphtalsäure zum Theil wieder die obige Verbindung, $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$, über. Viel leicht geht diese Umwandlung beim einfachen Schmelzen jener Säu vor sich. — *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol.) reagirt ziemlich leic mit Phenylhydrazin (1 Mol.). Das Product wurde einmal a Alkohol umkrystallisirt, sodann mit verdünnter heifser Kalilau behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Nied schlag aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die so resu tirende *Substanz* $C_6H_4{=}[-CO-,-CO-]{=}[-NC_6H_5,-NH]$ (*Phta phenylhydrazid*) bildete leicht gelbliche, harte, bei 210° u zersetzt schmelzende Krystalle, welche sich unverändert kalten Alkalien auflösen. Bei drei- bis vierstündigem Koch des Körpers geht derselbe theilweise in das oben erwähn Isomere vom Schmelzpunkt 179 bis 180° und dann in Pheny hydrazinphtalsäure über. — Alle hier beschriebenen Deriva des Phenylhydrazins geben nach dem Lösen in concentrirt Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure eine vorüb gehende intensive, tiefrothe bis violette Färbung. Nur d Phtalophenylhydrazid liefert eine leichte Gelbfärbung. — Phen hydrazin vereinigt sich nicht mit *Alloxan*, sondern reducirt letztere zu *Alloxanthin*.

F. Just[1]) liefs *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen Benzolreihe* einwirken, welche Nitrogruppen oder andere saure R enthielten, und zwar auf *o-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(NO_2)$ *o-Mononitro-p-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)_{[5]}$, *Sulfanili (p-Amidobenzolmonosulfosäure)*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}$, und *m-Am benzoësäure*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}$. Es gelang seither nicht bei der Umsetzung zu erwartenden *Hydroazoverbindungen*

[1]) Ber. 1886, 1207.

führen. Beispielsweise wurde beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Phenylhydrazin jene Säure fast quantitativ wiedergewonnen, statt des nach der Gleichung $C_6H_4(NH_2)SO_3H + NH_2NHC_6H_5 = NH_3 + C_6H_4(SO_3H)N_2H_2C_6H_5$ zu erwartenden Körpers. Es erfolgte bei der Reaction eine starke Gasentwickelung (Ammoniak und Stickstoff) und es entstanden Anilin und Benzol. Wahrscheinlich war die intermediär entstandene Hydroazoverbindung durch überschüssiges Phenylhydrazin reducirt worden, gemäfs des Schemas $C_6H_4(SO_3H)N_2H_2C_6H_5 + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_4(NH_2)SO_3H + C_6H_5NH_2 + N_2 + C_6H_6$. — Mit den anderen, oben citirten Verbindungen gab Phenylhydrazin ähnliche Resultate.

Derselbe [1]) untersuchte die Reaction zwischen *Oxyimido-(Isonitroso-)verbindungen* und *Phenylhydrazin*. Die Versuche erstreckten sich seither auf das *Methylphenylacetoxim*, $C_6H_5C(CH_3)=N(OH)$, das *Diphenylacetoxim*, $(C_6H_5)_2C=N(OH)$, und den *Oxyimidomalonsäureäther*, $(CO_2C_2H_5)_2C=N(OH)$. — Das aus Acetophenon und Hydroxylamin entstehende *Methylphenylacetoxim* [2]) (1 Mol.) vom Schmelzpunkt 59° giebt mit Phenylhydrazin (1 Mol.) schon bei etwa 100° eine Gasentwickelung (Ammoniak und Stickstoff), die bei 150° sehr stark wird und rasch verläuft. Die beim Erkalten resultirende Krystallmasse erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, weifsen, bei 105° schmelzenden Nadeln, welche das *Acetophenonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(C_6H_5)CH_3$ [3]), vorstellen. Der Körper entsteht nach der Gleichung $(C_6H_5, CH_3)C=N(OH) + NH_2NHC_6H_5 = NH_2(OH) + (C_6H_5, CH_3)C=N_2HC_6H_5$. — Das *Diphenylacetoxim* [2]) (Schmelzpunkt 140°) reagirt mit Phenylhydrazin genau analog wie Methylphenylacetoxim nach dem Schema $(C_6H_5)_2C=N(OH) + NH_2NHC_6H_5 = NH_2OH + (C_6H_5)_2C=N_2HC_6H_5$, unter Bildung des *Benzophenonphenylhydrazins* vom Schmelzpunkt 137° [3]).

Derselbe [4]) untersuchte die Umsetzung des *Phenylhydrazins* mit *Säureamiden*. Nach Ihm reagiren gleichmolekulare Mengen der Substanzen in der Weise auf einander, dafs die einem

---

[1]) Ber. 1886, 1205. — [2]) Janny, JB. f. 1882, 758. — [3]) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — [4]) Ber. 1886, 1201.

Moleküle entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartig
Derivate des Phenylhydrazins entstehen, wie dies die folgende
Gleichung versinnlicht: $R_1NHNH_2 + NH_2COR_2 = NH_3 + R_1NH$
$-NHCOR_2$. Von den Hydrazinen wurde seither nur das Phenyl-
hydrazin, von Säureamiden das *Formamid*, *Acetamid*, *Benzamid*,
Phtalimid, *Benzolsulfoamid* und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureimid*
(*Saccharin*) in den Kreis der Untersuchungen gezogen. — Beim Er-
hitzen von Phenylhydrazin (1 Mol.) mit *Formamid* (1 Mol.) auf 1
erfolgt eine reichliche, rasch aufhörende Ammoniakentwickelung.
Das in der Kälte krystallinisch erstarrte Product (*Formylphenyl-
hydrazin*) erscheint aus Alkohol in glänzenden, farblosen, b
145° schmelzenden Blättchen von der Formel $C_6H_5NH-NHCOH$.
Die Ausbeute entspricht fast genau der nach der Gleichung
$C_6H_5NHNH_2 + HCONH_2 = NH_3 + C_6H_5NH-NHCOH$ zu er-
wartenden. Das neue Product löst sich ziemlich schwer in kalte
Wasser, Benzol und Chloroform, leichter in heifsem Wasser u
Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol. In gelinder Wärme
reducirt der Körper Fehling'sche Lösung sofort unter stark
Gasentwickelung. Wird Formylphenylhydrazin in Chlorofor
oder Benzol gelöst und gelbes Quecksilberoxyd hinzugefügt, s
erfolgt sofort Reduction. Beim Verdunsten des Filtrates hinte
bleibt ein öliger Rückstand, welcher beim Erhitzen verpufft u
wahrscheinlich *Formyldiazobenzol*, $C_6H_5N=NCOH$, vorstellt. —
Das *Acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH-NHC_2H_3O$ (Schmelzpunkt 128
von E. Fischer[1]) läfst sich aus *Acetamid* und Phenylhydraz
(gleiche Moleküle) durch Erhitzen auf etwa 150° erhalten. D
Bildung erfolgt gemäfs dem Schema: $C_2H_3ONH_2 + NH_2NHC_6H_5$
$= NH_3 + C_2H_3ONH-NHC_6H_5$. — Schon bei 100° reagir
Benzamid und Phenylhydrazin unter Bildung von *Benzoylphen
hydrazin*, $C_6H_5NH-NHCOC_6H_5$ [1]), auf einander. Sehr rasch erf
die Reaction bei 120°. Aus heifsem Wasser krystallisirt
Product in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 168°. Mit c
centrirter Salzsäure liefert der Körper bei 100° Phenylhydr
und Benzoësäure, bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd

---

[1]) JB. f. 1877, 497.

Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5N=NCOC_6H_5$ [1]). — *Phtalimid*, C_6H_4 $=[-C(=NH)-O-CO-]$, und Phenylhydrazin entwickeln schon bei der Wärme des Wasserbades Ammoniak, rascher aber bei etwa 120°. Nach Beendigung der Reaction erstarrt die Masse in der Kälte zu einer Krystallmasse {*Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$} [2]), welche aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln erscheint. Kochende Kalilauge spaltet den Körper in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Die Bildungsgleichung des Phtalylphenylhydrazins ist die folgende: $C_6H_4=[-C(=NH)-O-CO-] + NH_2-NHC_6H_5 = NH_3 + C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$. — Auch das *Benzolsulfoamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$, und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureïmid* [*Anhydro-o-sulfoaminbenzoësäure*, *Saccharin* von Fahlberg [3])] reagiren mit Phenylhydrazin unter Ammoniakabspaltung.

J. A. Bladin [4]) machte weitere [5]) Mittheilungen über Verbindungen, die sich vom *Dicyanphenylhydrazin* ableiten. Die früher von Demselben [6]) beschriebene *Verbindung* (*Nitril*) $N\equiv[=C(CN)-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-] = C_6H_5-C_2N_3(CH_3)CN$, welche durch Einwirkung von *Acetanhydrid* auf Dicyanphenylhydrazin erhalten worden war, entsteht sehr leicht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dicyanphenylhydrazin mit einer berechneten Menge *Brenztraubensäure* und gelindes Erwärmen. Nach Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der Körper aus. Die nach beiden Methoden gewonnene Substanz schmilzt bei 108 bis 109°, liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung eine bei 176 bis 177° unter Zersetzung schmelzende *Carbonsäure*, $C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COOH$, und mit Wasserstoffhyperoxyd ein bei 170° schmelzendes *Amid*. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindung sind die gleichen. — Von der obigen *Carbonsäure* wurden die folgenden Derivate dargestellt. Das *Kupfersalz*, $\{[C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COO]_2Cu\}_2 . 3H_2O$, wird aus einer warmen wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes

[1]) E. Fischer, JB. f. 1877, 497. — [2]) Vgl. Hötte, diesen JB., S. 1081; ...ckel, daselbst S. 1079. — [3]) JB. f. 1879, 754. — [4]) Ber. 1886, 2598. — [5]) JB. f. 1885, 1117. — [6]) Daselbst [2].

als hellblauer Niederschlag gefällt, der aus mikroskopischen Nädelchen besteht. Es ist sehr schwer löslich. Das *Silbersalz*, $[C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2Ag]_2 . 3H_2O$, ist undeutlich krystallinisch und in Wasser sehr schwer löslich. Im Sonnenlichte wird es braunviolett. Das *Bleisalz*, $\{[C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2]_2Pb\}_2 . 5H_2O$, fällt in kleinen weifsen Nadeln aus, die von Wasser schwer aufgenommen werden. Die *Alkalisalze* sind äufserst leicht löslich. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich und bildet kleine, mikroskopische Nädelchen. Der durch Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl entstehende *Aethyläther*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2C_2H_5$, war nicht zum Erstarren zu bringen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Weder der Aethyl- noch der *Methyläther* lassen sich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Aethyl- resp. Methylalkohol gewinnen. Es scheidet sich vielmehr dabei das *Chlorhydrat*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2H . HCl$, der Säure aus. Das Salz erscheint auch aus einer Lösung der Säure in warmer Salzsäure beim Erkalten in kleinen, farblosen Tafeln, die bei der Berührung mit Wasser und beim Erhitzen auf 110° die Salzsäure verlieren. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid nichts aus. Um das *Amid*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CONH_2$, zu erhalten, löst man den Aether in viel Alkohol, setzt überschüssiges Ammoniak hinzu und läfst in geschlossenem Gefäfse 14 Tage lang stehen. Sodann wird verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Amid läfst sich auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des *Nitriles*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CN$, mit einer 3procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und einigen Tropfen Kalilauge auf etwa 80°, Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen gewinnen. Es resultiren alsdann beim Erkalten kleine, bei 170° schmelzende Prismen des Amides. Letzteres löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Beim Kochen des Amides mit Kalilauge entsteht wieder die Carbonsäure. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung jenes Nitriles mit der berechneten Menge Hydroxylamin in wässeriger Lösung auf 50 bis 70° entsteht das *Amidoxim*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)C(NOH)NH_2$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 208 bis 210° unter Zersetzung schmel-

nden Blättern. Es wird sehr schwer von Wasser, schwer von lkohol aufgenommen. Säuren und Alkalien lösen es leicht; mmoniak nimmt es nicht auf. Das durch Einwirkung von cetanhydrid entstehende, in platten Nadeln vom Schmelzpunkt 18° krystallisirende *Acetylderivat* löst sich leicht in Alkohol, hr schwer in Wasser und Aether. Es hat nur basische Eigenhaften, indem es sich in Säuren, aber nicht in Alkalien löst. eim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es wieder das midoxim. — Die beim Erhitzen der Carbonsäure auf 180° eben Kohlensäure auftretende *Base*, $C_6H_5C_2N_3H(CH_3)$ [1]), ist n bei —15° noch nicht erstarrendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*, $[C_6H_5C_2N_3H(CH_3).HCl]_2.PtCl_4.H_2O$, fällt aus einer Lösung der ase in Alkohol auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und latinchlorid in citronengelben, bei 122 bis 124° unter Zersetzung hmelzenden und durch Wasser zersetzbaren Tafeln aus. — ladin macht beziehentlich der Nomenclatur der vorstehend esprochenen Körper folgende Vorschläge. Die noch unbekannte erbindung N≡[=CH–NH–N=CH–] nennt Er *Triazol*, demnach biges *Nitril*, N≡[=C(CN)–N(C_6H_5)–N=C(CH_3)–], *Phenylmethylyantriazol*, die obige Carbonsäure *Phenylmethyltriazolcarbonsäure*, N≡[=C(CO_2H)–N(C_6H_5)–N=C(CH_3)–], und die aus letzterer hervorehende Base *Phenylmethyltriazol*, N≡[=CH–N(C_6H_5)–N=C(CH_3)–]. ie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Dicyanphenylydrazin* entstehende Verbindung $C_8H_5N_5$ [2]) wird, als vom noch nbekannten Körper N≡[=CH–NH–N=N–], der den Namen *trazol* erhält, ableitbar, mit dem Namen *Phenylcyantetrazol*, N≡[=C(CN)–N(C_6H_5)–N=N–], bezeichnet. Analog werden die üher beschriebenen Verbindungen, nämlich die aus jenem anderivate hervorgehende, bei 137 bis 138° schmelzende *ure* [2]) und das aus dieser beim Erhitzen auf 150 bis 160° entehende Product [3]) jetzt *Phenyltetrazolcarbonsäure*, N≡[=C(CO_2H) N(C_6H_5)–N=N–], resp. *Phenyltetrazol*, N≡[=CH–N(C_6H_5)–N=N–] nannt.

---

[1]) JB. f. 1885, 1117 [2]. — [2]) Daselbst, Seite 1117. — [3]) Daselbst, Seite 8.

E. Fischer[1]) besprach eingehend die beiden *Nap hydrazine.* — Zur Darstellung von *α-Naphtylhydrazin*, $C_{10}H_{...}$ zerreibt man 50 g α-Naphtylamin mit 50 g starker Salzsäure fein, versetzt mit 400 g Salzsäure vom specifischen Gewichte kühlt stark ab und trägt langsam, unter starkem Schütteln berechnete Menge salpetrigsaures Natrium ein. Die entsta Lösung wird in eine kalte salzsaure Lösung von 250 g stallisirtem Zinnchlorür eingetragen; sodann erwärmt m Wasserbade, bis die Flüssigkeit fast farblos und klar gew ist, und läfst erkalten. Es scheidet sich alsdann das *sal. α-Naphtylhydrazin* fast vollständig als Krystallbrei aus. wurde nach starkem Abpressen in heifsem Wasser gelös durch Natronlauge das α-Naphtylhydrazin ausgefällt. A concentrirten Lösung in Aether-Alkohol erscheint der beim Abkühlen in bräunlichen Krystallen, die mit gewaschen, sodann rasch in 150 Thln. kochendem Wasser werden. Beim Erkalten scheidet sich die Base in blätt gelblichen Krystallen ab. Um sie farblos zu erhalten, führ die Destillation im Vacuum aus. Bei 20 mm Druck sied Base fast unzersetzt bei etwa 203°. Sie schmilzt bei 116 b (uncorrigirt) und ist unter Luftdruck nicht unzersetzt desti Kaltes Wasser nimmt sie sehr schwer, heifses ziemlich s Aether etwas leichter, heifser Alkohol, Benzol und Chlo sehr leicht auf. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind beständi in Wasser löslich. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}N_2 . HCl$, ers aus heifser, verdünnter Salzsäure in feinen, langgestr Tafeln. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sch Salzsäure. Das *neutrale Sulfat* löst sich schwer in selbst h Wasser und erscheint daraus in feinen glänzenden Blä Das *Nitrat* ist in heifsem Wasser leicht löslich und kryst daraus in feinen Blättchen. Das *Oxalat* resultirt aus alkoho Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag. Das *Aceta* schon durch Wasser zerlegt. Daher scheidet essigsaures N die Base aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze ab. Ver

[1]) Ann. Chem. 232, 236.

Essigsäure nimmt die Base nicht viel leichter auf als Wasser, wohl aber nach Zusatz von Traubenzucker. Beim Erhitzen des Naphtylhydrazins mit 5 Thln. Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 60° entstehen *methylirte Producte*, die nicht näher untersucht worden sind. Mit salpetriger Säure resultirt eine dem *Diazobenzolimid* entsprechende Verbindung. *α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)CO_2H$, erhält man durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Naphtylhydrazins oder eines seiner Salze mit Brenztraubensäure als gelben flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich in heifsem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in feinen, schwach gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159° (unter Zersetzung, uncorrigirt) wieder ab. Alkali und Ammoniak nehmen die Säure leicht auf. Mit Benzaldehyd liefert α-Naphtylhydrazin in schwach saurer Lösung ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product erscheint aus heifsem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen und stellt jedenfalls *Benzyliden-α-naphtylhydrazin* vor. *Aceton-α-naphtylhydrazin*, $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)_2$, resultirt, wenn man α-Naphtylhydrazin in Aceton löst, den Ueberschufs an letzterem verjagt und Wasser hinzufügt. Das ausfallende, bald erstarrende Oel erscheint aus heifsem Ligroïn in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 74°. Der Körper entsteht auch durch Zusatz von Aceton zu einer wässerigen Lösung der Salze des Naphtylhydrazins. Er löst sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Alkalische Kupferlösung greift ihn selbst in der Siedehitze nicht an. Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften. Kalte verdünnte Salzsäure löst sie leicht; Alkalien fällen sie wieder aus. Beim Kochen der Lösung in starker Salzsäure wird α-Naphtylhydrazin zurückgebildet. Eine kalte, wässerige Lösung des Chlorhydrats des letzteren trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit bald, unter Ausscheidung eines röthlichen Oeles, welches zum Theil krystallinisch erstarrt. Aether löst dasselbe. Die feste Substanz ist ein *Nitrosoamin* von sehr ...ger Beständigkeit. Wird dagegen die stark verdünnte, kalte ...ng des α-Naphtylhydrazins in überschüssiger Salzsäure mit ...iumnitrit versetzt, so resultirt ein wenig gefärbtes, indifferentes

Oel, das mit Wasserdampf übergeht. Es hat einen schwach betäubenden Geruch, löst sich nicht in verdünnten Säuren und verpufft beim Erhitzen. Auch im Vacuum ist dasselbe nicht unzersetzt destillirbar. Fischer hält den Körper für das seither noch unbekannte *Diazonaphtalinimid*, $C_{10}H_7N_3$. — *β-Naphtylhydrazin*[1]) ergiebt sich in analoger Weise wie das α-Derivat. Der Körper schmilzt bei 124 bis 125° und destillirt selbst bei 25 mm Druck nur theilweise unzersetzt. Er löst sich etwas leichter in heifsem Wasser als das α-Derivat und erscheint daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Aether nimmt ihn ziemlich schwer, dagegen heifser Alkohol, Benzol und Chloroform leicht auf. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in heifsem, viel schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure. Aus Wasser erscheint es in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Das selbst in heifsem Wasser schwer lösliche *Sulfat* bildet feine glänzende Blättchen. Das *Nitrat* ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen langen Nadeln. Aus der Lösung in starker Essigsäure wird die Base durch Wasser gefällt. Das *Oxalat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag, der ziemlich beständig ist. Das β-Naphtylhydrazin zeigt alle Reactionen des α-Derivates.

H. Goldschmidt[2]) berichtete über die Reduction der *Aldoxime*[3]) und *Acetoxime*[4]). Er erhielt durch Reduction des *Carvoxims*[5]), $C_{10}H_{14}N(OH)$, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure erhebliche Mengen einer primären Base, $C_{10}H_{17}N$, welche Er *Carvylamin* nennt. Sowohl die Aldoxime als die Acetoxime[6]) liefern sehr leicht und in guter Ausbeute *primäre Amine*. — Wird *Benzaldoxim*[7]) (5 g) in Weingeist (20 ccm) gelöst und in die auf 50 bis 60° erwärmte, durch zeitweisen Zusatz von Eisessig dauernd sauer gehaltene Lösung nach und nach $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam (160 g) eingetragen, das Ganze in Wasser gegossen, mit Aether ausge-

---

[1]) JB. f. 1884, 875. — [2]) Ber. 1886, 3232. — [3]) JB. f. 1883, 634, 971. — [4]) JB. f. 1882, 756. — [5]) JB. f. 1884, 1065. — [6]) Vgl. dagegen Janny, JB. f. 1883, 634. — [7]) JB. f. 1882, 743.

chüttelt, die rückständige wässerige Lösung alkalisch gemacht, rieder mit Aether ausgezogen und in den letzteren Aetherauszug ach dem Trocknen mit Aetzkali Salzsäuregas eingeleitet, so illt salzsaures *Benzylamin* aus. Die Ausbeute ist eine beriedigende. — *Benzophenoxim*, $(C_6H_5)_2CN(OH)$, ergab bei anaoger Reductionsmethode und Eingiefsen in viel Wasser eine Lösung, aus welcher beim Stehen *essigsaures Benzhydrylamin* n feinen farblosen Nadeln auskrystallisirte. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit nahm Aether das freie *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CHNH_2$, auf. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Aetherlösung fiel das *Chlorhydrat*, $(C_6H_5)_2CHNH_2 . HCl$, in einen, weifsen, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln aus. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{14}NCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirte in goldgelben Nadeln. — Das *Isobutylaldoxim* [1]) giebt bei der Reduction *Isobutylamin*. — Auch *Camphoroxim* [2]) liefert bei der Reduction eine *Base*.

F. Tiemann [3]) theilte weitere [4]) Beobachtungen über *Amidoxime* und *Azoxime* mit. Dieselben sind das Resultat der Arbeiten von E. Falck, L. H. Schubart, G. Müller, O. Jacoby, H. Wolff und E. Bornemann, welche Ihre Untersuchungen n besonderen Abhandlungen [5]) niedergelegt haben. Tiemann iebt aus diesen Arbeiten Folgendes als von allgemeinem Interesse hervor. — Beim Erhitzen von *Benzenylamidoximkohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_5C(NH_2,=NOCO_2C_2H_5)$ [6]), mit Kalilauge enteht unter Abspaltung von Alkohol eine sehr beständige saure Verbindung, $C_8H_6N_2O_2$, welcher nicht die früher [7]) zugesprochene Constitution $C_6H_5C\equiv[=NO-C(OH)=N-]$ eines *Benzenylazoximcarbinols* beigelegt werden kann, da der Körper nach Falck [8]) kein Hydroxyl enthält. Die Substanz hat vielmehr die Formel $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-NH-]$ und ist somit als *Benzenylimidoximcarbonyl* zu bezeichnen. Das Wasserstoffatom der Imidogruppe ist sehr leicht durch Metalle vertretbar. Schon beim Kochen

---

[1]) JB. f. 1882, 743. — [2]) JB. f. 1883, 630. — [3]) Ber. 1886, 1475. — [4]) JB. f. 1885, 1120 bis 1145. — [5]) Dieser JB., weiter unten. — [6]) JB. f. 1885, 1132. — [7]) Daselbst. — [8]) Dieser JB., S. 1097.

des Körpers mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle findet eine solche Salzbildung statt. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen und Säurechloriden wird stets zuerst der Wasserstoff in der Oximidogruppe der Amidoxime ersetzt. Carbonylchlorid erzeugt Verbindungen von der allgemeinen Formel R–C≡[–N H_2,=NO–CO–ON=,N H_2–]≡C–R. Das *Carbonyldibenzenylamidoxim*, C_6H_5 C≡[–N H_2,=NO–CO–ON=,N H_2–]≡C C_6H_5 [1]) wird durch heiſse Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl (siehe oben) und Benzenylamidoxim, C_6H_5 C(N H_2)(=NOH) [2]), gespalten. Eine analoge Spaltung gelang bei den Carbonylderivaten anderer Amidoxime nicht. — Aethylenbromid erzeugt in alkoholischer Lösung mit *Benzenylamidoximnatrium* leicht den *Dibenzenylamidoximäthylenäther*, C_6H_5 C≡[–N H_2,=NO–C_2H_4–ON=,N H_2–]≡C C_6H_5 [3]). Letzterer lieſs sich nicht in eine Verbindung, C_6H_5 C≡[=NO–C_2H_4–NH–] (*Benzenylimidoximäthylen*), überführen. — Anscheinend addiren die Chlorhydrate aller Amidoxime die Elemente der Cyansäure, wenn man sie in concentrirter wässeriger Lösung mit cyansaurem Kalium behandelt. Dabei entstehen, resp. bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl auf Amidoxime, *Uramidoxime* resp. *Phenyluramidoxime* [4]) oder *Phenylthiouramidoxime* von den allgemeinen Formeln R–C≡[=N(OH),–NHCON H_2] resp. R–C≡[=N(OH),–NHCONH C_6H_5] oder R_1–C≡[=N(OH),–NHCSNH C_6H_5]. Die Uramidoxime sind sehr wenig reactionsfähig. Die directe Ueberführung derselben in die aus den Amidoximäthyläthern entstehenden *Uramidoximäthyläther* [5]) gelang seither nicht. Die Amidoxime reagiren viel leichter als ihre Aether auf Carbanil [5]). Die Addition von Phenylsenföl und Cyansäure an *Aethyläther* von Amidoximen war bisher nicht zu erreichen. Die als Uramidoxime, Phenyluramidoxime und Phenylthiouramidoxime bezeichneten Körper könnten auch urethanartige Verbindungen von den allgemeinen Formeln R–C≡[–N H_2, =NO–CON H_2] resp. R–C≡[–N H_2,=NO–CONH C_6H_5] resp.

---

[1]) JB. f. 1885, 1133. — [2]) JB. f. 1884, 495. — [3]) Vgl. Falck, dieser JB., S. 1098. — [4]) JB. f. 1885, 1139, 1140, 1143. — [5]) JB. f. 1885, 1140, 1144.

R-C≡[-NH_2, =NO-CSNHC_6H_5] sein. — Alle Amidoxime scheinen sich mit *Chloral* zu schön krystallisirenden *Doppelverbindungen* von der allgemeinen Formel RC≡[=N(OH), -NH_2]. CCl_3.COH zu vereinigen, deren Constitution noch unbekannt ist. — Mit Acetaldehyd und Acetessigäther setzen sich manche Amidoxime in sehr charakteristischer Weise um. — Die Amidoxime [1]) aus den Homologen des Benzonitrils theilen das Verhalten und namentlich auch die Beständigkeit des Benzenylamidoxims. — *m*- und *p-Cyanbenzoësäure* liefern mit *Hydroxylamin* leicht die entsprechenden *Benzenylamidoximcarbonsäuren*, CO_2H-C_6H_4C≡[=N(OH), -NH_2] [2]). Leichter lassen sich diese Säuren in reinem Zustande erhalten, wenn man von den Aethyläthern der Cyanbenzoësäuren ausgeht und die resultirenden Aether der obigen Säuren verseift [3]). Entsprechende Versuche mit *o-Cyanbenzoësäure* konnten nicht angestellt werden, weil letztere von Müller [2]) conform den Angaben Sandmeyer's [4]), nach des Letzteren Methode [5]) zur Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan, nicht aus *o-Amidobenzoësäure* (*Anthranilsäure*) dargestellt werden konnte. Dagegen liefs sich der *o-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*, $(CN)_{[1]}C_6H_4(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, leicht gewinnen. Derselbe lieferte mit Hydroxylamin nicht den normalen *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther*, sondern das aus diesem durch Abspaltung von Alkohol hervorgehende *Phtalimidoxim*, C_6H_4=[-$C_{[1]}$(=NOH)-NH-$CO_{[2]}$-] [2]) von stark saurem Charakter, welches gegen Säuren und Alkalien sehr beständig ist, aber durch Eisenchlorid leicht in *Phtalimid* [4]) übergeführt wird. — Die den gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entsprechenden *Amidoxime* sind schwerer in *Azoxime* überführbar, als diejenigen Amidoxime, welche die Gruppe -C(=NOH)-NH_2 an einen Benzolkern gebunden enthalten. Das *Capramidoxim* von O. Jacoby [6]) liefs sich überhaupt nicht in das *Azoxim* verwandeln. — Auch das *Phenyläthenylamidoxim* [7])

---

[1]) Vgl. Schubart, diesen JB. S. 1102. — [2]) G. Müller, dieser JB. 1106: Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximderivate derselben. — [3]) JB. f. 1885, 1483. — [4]) JB. f. 1885, 1473. — [5]) JB. f. 1884, . — [6]) Dieser JB. S. 538 (Hydroxylamin und Capronitril). — [7]) JB. f. 5, 1137.

liefert schwerer das Azoxim als das Benzenylamidoxim. Hingegen geht nach Wolff[1]) das *Phenylallenylamidoxim*, C_6H_5-CH=CH-C(=NOH)NH_2, leicht in das *Azoxim* über. — Wie im Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril[2]) läfst sich nach Bornemann[3]) auch im *Zimmtaldehydcyanhydrin* die Cyangruppe in die Amidoximgruppe verwandeln. Dabei entsteht aber neben dem *Phenylvinyloxyäthenylamidoxim*, C_6H_5CH=CH-CH(OH)-C(=NOH)-NH_2, in Folge der Abspaltung von Blausäure aus dem Cyanhydrin immer in grofser Menge *Zimmtaldoxim*, C_6H_5CH=CH-CH(=NOH). Noch viel leichter als das Zimmtaldehydcyanhydrin sind *Acetophenon-*, *Zimmtsäuremethylketon-* und *Benzilcyanhydrin* durch Hydroxylamin zersetzbar. *Amidoxime* konnte Jacoby[4]) aus diesen Cyanhydrinen nicht erhalten. — A. Fock hat das *Benzenylamidoxim* und den *Benzenylamidoximbenzyläther* krystallographisch untersucht. Das erstere krystallisirt monosymmetrisch, und ist $a:b:c = 2{,}5023:1:1{,}0774$, $\beta = 89^0 36'$. Die beobachteten Formen waren $\infty P \infty$ (100), ∞P (110) $0P$ (001) und $-P\infty$ (001). Die Krystalle sind farblos und theils prismatisch nach der Verticalaxe verlängert, theils dünn tafelförmig nach dem Orthopinakoïd (100). Die Winkel waren (001):(100) = 89° 36', (110):(1$\bar{1}$0) = 136° 24' und (101):(100) = 66° 22'. Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkommen nach (100). Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010). — *Benzenylamidoximbenzyläther*[5]) krystallisirt gleichfalls monosymmetrisch. $a:b:c$ ist $= 0{,}8546:1:0{,}2620$, $\beta = 82^0 19'$. Die beobachteten Formen sind $\infty P \infty$ (100), $\infty P \infty$ (010), ∞P (110), $-P$ (111), $+P$ ($\bar{1}$11) und $+3P3$ (31$\bar{1}$). Die Winkel waren (110):(1$\bar{1}$0) = 80° 32', (111):(1$\bar{1}$1) = 26° 57' und (111):(100) = 66° 47'. Die Spaltbarkeit erwies sich als vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

F. Tiemann[6]) berichtete über eine neue Bildungsweise von *Amidoximen*. Die *Thioamide organischer Säuren* geben mit

---

[1]) Dieser JB. S. 1104. — [2]) JB. f. 1885, 1140. — [3]) Dieser JB. S. 540 (Hydroxylamin gegen Zimmtaldehydcyanhydrin). — [4]) Dieser JB.: Ketone (Derivate des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils). — [5]) JB. f. 1885, 1126. — [6]) Ber. 1886, 1668.

xylamin nach der Gleichung $R-CS-NH_2 + H_2N-OH$ $C(=NOH)NH_2 + H_2S$ Amidoxime. So liefert *Thiobenz-* (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxyl- (1 Mol.) und der zur Bindung der Salzsäure des letzteren en Menge Sodalösung bei 15- bis 18stündigem Kochen *nylamidoxim*, $C_7H_8N_2O$ (Schmelzpunkt 79 bis 80°).

. Krüger[1]) lieferte einen Beitrag zur Kenntniſs der Ab-linge des *Hydroxylamins* und berichtete speciell über *nylamidoxim*, $C_6H_5C(NH_2)=(NOH)$. Ueber die von Ihm ihrten Untersuchungen ist bereits im Jahresberichte ge-ien worden[2]).

. Falck[3]) hat Umwandlungsproducte des *Benzenylamid-* untersucht. Wird das *Carbonyldibenzenylamidoxim*[5]) in ır Kalilauge gelöst, so entstehen nach der Gleichung $N_4O_3 + 2KHO = C_8H_5KN_2O_2 + C_7H_7KN_2O + 2H_2O$ ıliumverbindungen des Benzenylamidoxims und des seither *nylazoximcarbinol*[4]) genannten, bei 198° schmelzenden rs, $C_8H_6N_2O_2$, welcher letztere durch überschüssige Salz- ausgefällt wird. Derselbe ist sehr beständig. Weder rige Säure noch auch starke Salpetersäure greift ihn an, wenig Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Lösung in heiſser concentrirter Schwefelsäure scheidet sich usatz von Wasser die Substanz unverändert wieder ab. *Chlorid* lieſs sich weder durch längeres Erhitzen der Sub-mit concentrirter Salzsäure, noch auch durch mehrstündiges en derselben mit Phosphorpentachlorid, in Gegenwart oder enheit von Phosphoroxychlorid, auf 100° erhalten. Carbanil e Er in keiner Weise an obige Verbindung (Schmelzpunkt addiren. Falck faſst letztere jetzt als *Benzenylimidoxim-yl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-NH-]$, auf. Das Product ist nicht etzt flüchtig, sondern verkohlt bei etwa 300°. Dasselbe ht auch aus dem *Benzenylamidoximkohlensäure-Aethyläther*[5])

Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1884, 495; f. 1885, 1125 ff. — [3]) Ber. 1886, 1481. — [4]) JB. f. 1885, 1132, 1133. — [5]) JB. f. 132.

durch Erhitzen des letzteren, wie schon früher[1]) angegeb wurde. Das Benzenylimidoximcarbonyl löst sich, ausser in d früher[1]) angegebenen Flüssigkeiten, auch in Chloroform u Benzol, schwer in Ligroïn. Das früher[1]) erwähnte *Silbersalz* d selben hat die Zusammensetzung $C_8H_5N_2O_2Ag$. Die *Salze*[2]) Benzenylimidoximcarbonyls mit den Metallen der Erdalka resultiren beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen als k stallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen. — *B zenyläthylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO=N(C_2H_5)-]$, erg sich durch Einwirkung von etwas überschüssigem Jodäthyl auf gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls bei Das Rohproduct giebt an Aether ein braunes, in Berührung verdünnter Natronlauge allmählich erstarrendes Oel ab. D Umkrystallisiren des Körpers aus Benzol resultiren Nadeln Schmelzpunkt 35 bis 36°. Das Benzenyläthylimidoximcarb löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, B und Ligroïn. Gegen Säuren und Basen verhält es sich v indifferent; es wird von denselben nicht aufgenommen. — handelt man *Benzenylamidoxim* (2 Mol.) in alkoholischer Lö mit Natriumäthylat (2 Mol.) und Aethylenbromid (1 Mol.) e Stunden unter Rückflufs auf dem Wasserbade, so entsteht *benzenylamidoximäthylenäther*, $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-C_2H_4-O NH_2-]\equiv CC_6H_5$, statt des erwarteten *Körpers*, $C_6H_5C\equiv[=N C_2H_4-NH-]$. Die Reaction erfolgt nach der Gleic $2[C_6H_5C(NH_2)=NONa] + C_2H_4Br_2 = C_6H_5C(NH_2)=NO-C_2 -N=(NH_2)CC_6H_5 + 2NaBr$. Zur Reindarstellung der bindung wird zur Trockne verdampft, mit Aether ausgez dessen durch verdünnte Alkalilauge zum Erstarren gebra öliger Verdunstungsrückstand in Alkohol gelöst und mit W ausgefällt. Es resultiren weifse, bei 155 bis 156° schmel Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, A Benzol und Ligroïn lösen. Aus der Auflösung in Salz welche den Körper leicht aufnimmt, fällen ihn Alkalien w aus. Letztere lösen die Substanz nicht und verändern sie

[1]) JB. f. 1885, 1132. — [2]) Siehe Tiemann, Dieser JB. S. 1093.

nicht in gelinder Wärme. Das *Chlorhydrat* krystallisirt gut. Aus dessen wässeriger Lösung fällt Platinchlorid ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches *Chloroplatinat*. — Aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in möglichst wenig Chloral scheidet Wasser als weifses Krystallpulver das *Chloralbenzenylamidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NH_2].CCl_3-COH$, ab. Behufs der Reinigung wird dieses am besten in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Es schmilzt bei 135°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei längerem Erhitzen mit letzterem oder mit Schwefelsäure zerfällt die Verbindung in ihre näheren Componenten. — *Benzenyluramidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NHCONH_2]$, wird erhalten, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und cyansaurem Kalium in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Das anfangs ölige, aber unter Wasser rasch erstarrende Reactionsproduct erscheint aus kochendem Wasser in langen, dünnen, weifsen, bei 115° schmelzenden Nadeln, welche schwer von Wasser, leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn aufgenommen werden. Der Körper ist sehr indifferent. Weder Alkalilauge noch auch Säuren lösen ihn leicht. Unter den obigen Bedingungen ist aus *salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther* und cyansaurem Kalium der *Benzenyluramidoximäthyläther*, $C_6H_5C\equiv[=N(OC_2H_5),-NHCONH_2]$, nicht zu erhalten. Auch Carbanil reagirt nur langsam auf Benzenylamidoximäthyläther. Benzenyluramidoximäthyläther liefs sich in dem Reactionsproducte nicht auffinden. Phenylsenföl wirkte auf Benzenylamidoximäthyläther überhaupt nicht ein.

O. Schulz's[1]) Untersuchungen über *Benzenylazoxime* und *Benzenylazoximcarbonsäure* wurden schon im vorigen Jahresberichte besprochen[2]).

M. Schöpff's[3]) Untersuchungen über *m-Mononitrobenzenylamidoxim* haben schon im vorigen Jahresberichte[4]) eine Besprechung gefunden. Der Schmelzpunkt des Körpers wird hier zu 183° (statt 174°) angegeben, derjenige seines *Benzyläthers* zu 0° (statt 58°).

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 471 (Ausz.) — [2]) JB. f. 1885, 1133, 1135. — [3]) Chem. Centr. 1886, 821 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1885, 1121, 1123.

H. Müller[1]) hat aus *Thiobenzanilid* nach der von ' mann[2]) aufgefundenen neuen, allgemeinen Reaction zur stellung von *Amidoximen Benzenylanilidoxim* dargestellt. — Gewinnung des Thiobenzanilids wurde Benzanilid mit Phos pentasulfid behandelt, die Schmelze mit Alkohol ausgezogen Lösung mit Natronlauge behandelt, in Wasser gegossen Salzsäure hinzugefügt. Das so gefällte Product bildete wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol g bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. — Zur Darstellung *Benzenylanilidoxims*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NHC_6H_5]$, erhitzt die alkoholische Lösung des Thiobenzanilids mit äquivale Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda etwa 1½ Tage auf dem Wasserbade, bis kein Schwefelwasserstoff mehr weicht. Der Abdampfungsrückstand wurde in Salzsäure ge das Anilidoxim mit Natronlauge gefällt und wiederholt kochendem Wasser umkrystallisirt. Das reine Benzenylan oxim bildet feine, weifse, bei 136° schmelzende Nadeln. Es sich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Be schwer in Ligroïn. Der Körper hat saure und basische Ei schaften, er löst sich daher in Alkalien und Säuren auf. *Salze* mit Säuren sind wohl charakterisirt. Das *Chlorhy* $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$, welches durch Eindampfen der Lösung Benzenylanilidoxims in Salzsäure erhalten werden kann, durch Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen mit Ae gereinigt. Mit Platinchlorid liefert es ein gut krystallisire *Chloroplatinat*. — *Benzoylbenzenylanilidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=NOCO$ $-NHC_6H_5]$, stellt man aus äquimolekularen Mengen Benz anilidoxim und Benzoylchlorid unter schliefslichem gelindem wärmen dar. Sodann wird die feste Reactionsmasse zerri längere Zeit mit Wasser in Contact gelassen, mit Ammoniak waschen, in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser ausge Das Benzoylderivat erscheint derart in glänzenden, weifsen, filzten, bei 116° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in Na lauge, Wasser und Ligroïn, dagegen in Alkohol, Aether, B

[1]) Ber. 1886, 1669. — [2]) Dieser JB. S. 1097.

d Chloroform, schwer in Salzsäure lösen. — *Benzenylphenyl-idoximcarbonyl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-N(C_6H_5)-]$, resultirt durch ›pfenweises Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim Chloroform mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäure-hyläther, der zuvor mit Chloroform verdünnt worden ist, kurzes hitzen auf dem Wasserbade, Verjagen des Chloroforms, Lösen Alkohol und Fällen mit Wasser. Der Körper bildet nach ederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, ifse, bei 166 bis 167° schmelzende Nadeln. Er wird nicht von asser, schwer von Ligroïn, leicht von Alkohol, Aether, Chloro-rm und Benzol aufgenommen. Die sehr indifferente Verbin-ng löst sich weder in Säuren noch in Basen. — Der dem nzenylamidoximkohlensäureäthyläther von E. Falck[1]) ent-echende *Benzenylanilidoximkohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_5C\equiv$ $[OCO_2C_2H_5,-NHC_6H_5]$, liefs sich nicht erhalten, sondern s ergab sich sofort obiges Benzenylphenylimidoximcarbonyl. Wird das Chlorhydrat des Benzenylanilidoxims mit der äqui-enten Menge cyansaurem Kalium in concentrirter, wässeriger sung zusammengebracht, so fällt krystallinisches *Benzenyl-nilidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NC_6H_5CONH_2]$, nieder. Dieses cheint aus verdünntem Weingeist in gelblichen, bei 165 bis ° schmelzenden, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, nzol und Chloroform löslichen Nadeln. Salzsäure nimmt es wer auf. Gegen Alkalien ist der Körper noch indifferenter. *Benzenylanilidoximäthyläther*, $C_6H_5C\equiv[=NOC_2H_5,-NHC_6H_5]$, steht durch längeres Erhitzen einer Lösung des Benzenyl-lidoxims in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge triumäthylat und Jodäthyl in geringem Ueberschusse auf dem sserbade. Nach Verjagen des Alkohols, Aufnehmen in Aether, ütteln des Auszuges mit Salzsäure und Fällen der so ge-nenen wässerigen Lösung mit Alkali bildet der Aethyläther n bei 56° schmelzenden weifsen Niederschlag, der rasch roth l. — P. Krüger[2]) suchte denselben Aether aus *Benzenyl-ximchlorid*[3]) und Anilin darzustellen. Beim Arbeiten unter

[1]) JB. f. 1885, 1132; dieser JB. S. 1098. — [2]) Ber. 1886, 1673. — B. f. 1885, 1128.

Druck bei 190 bis 200° erfolgte eine Einwirkung, anscheinend unter Bildung jenes Aethers. Das Hauptproduct der Reaction bildete jedoch eine indifferente, bei 164° schmelzende, in Wasser und Ligroïn nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche *Verbindung* unbekannter Natur.

L. H. Schubart[1]) stellte *p-Homobenzenylamidoxim* und Derivate desselben dar. p-Homobenzenylamidoxim, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4-C_{[1]}[=NOH,-NH_2]$, entsteht durch directe Vereinigung von p-Methylbenzonitril mit Hydroxylamin. — Bei der Darstellung des *p-Methylbenzonitrils* aus p-Diazotoluol nach der Sandmeyer'schen[2]) Reaction hat es sich als vortheilhaft erwiesen, nicht das Cyankalium der heifsen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, sondern beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zu mischen und dann erst zu erhitzen. — Um das p-Homobenzenylamidoxim zu gewinnen, wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von p-Methylbenzonitril, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda — die Salze in möglichst wenig Wasser gelöst — mit Alkohol bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt und diese sechs Stunden unter Verschlufs auf 80 bis 90° erhitzt. Beim Verdunsten des Reactionsproductes scheidet sich das p-Homobenzenylamidoxim in Krystallen aus. Dasselbe bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser weifse, bei 145 bis 146° schmelzende Blättchen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chlor[illegible] sowie in heifsem Wasser, Benzol und Ligroïn. Es zeigt dur[illegible] das nämliche Verhalten wie das Benzenylamidoxim. Säure[illegible] Alkalien nehmen das erstere gleich leicht auf, ohne ein[illegible]setzung zu bewirken. Das p-Homobenzenylamidoxim läfst [illegible] bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Bei ra[illegible] Erhitzen wird p-Methylbenzonitril zurückgebildet. Das [illegible]*hydrat*, $C_8H_{10}N_2O.HCl$, stellt farblose, bei 186 bis 187° sc[illegible]zende Prismen vor. Das *Natriumsalz*, $C_8H_9NaN_2O$, schie[illegible] aus einer Auflösung äquivalenter Mengen Natriumäthylat [illegible] p-Homobenzenylamidoxim in absolutem Alkohol auf Zusat[illegible] Aether als weifse Krystallmasse ab. Letztere wurde rasc[illegible]

---

[1]) Ber. 1886, 1487. — [2]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473.

gt und im Vacuum getrocknet. Das Salz ist stark hygro-
ch und zerfällt an feuchter Luft in p-Homobenzenylamid-
und Natriumhydrat. Aus einer Lösung von schwefelsaurem
r fällt p-Homobenzenylamidoxim das *Kupfersalz* als schmutzig
lgrünen Niederschlag aus. Das Filtrat von diesem giebt
usatz von Ammoniak eine weitere Fällung eines *basischen*
rsalzes. — Die *p-Homobenzenylamidoximäther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}$
$OR,-NH_2]$, entstehen durch fünfstündiges Kochen einer
lischen Lösung des obigen Natriumsalzes mit den be-
nden Halogenalkylen. Man verdampft, setzt verdünnte
lauge hinzu und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungs-
tand des letzteren stellt die gewünschten Aether vor. Diese
unzersetzt, werden aus ihren Lösungen in Säuren durch
ien gefällt und von einem Ueberschusse an letzteren nicht
r gelöst. Der *Methyläther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=NOCH_3,$
$]$, erscheint aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 85°,
on allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden.
gleicher Weise umkrystallisirte *Aethyläther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}$
$OC_2H_5,-NH_2]$, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 64° und
en Löslichkeitsverhältnissen des Methyläthers. — Bei lang-
Hinzufügen von Benzoylchlorid zu p-Homobenzenylamid-
unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung,
ht *Benzoyl-p-homobenzenylamidoxim*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=NO$
$C_6H_5,-NH_2]$. Zur Abscheidung des letzteren läfst man das
oduct mit Wasser einen Tag lang in Berührung, wäscht
mmoniaklösung, löst in Alkohol und setzt vorsichtig Wasser
Das so als weifse, krystallinische Masse sich ergebende
ylderivat schmilzt nach dem Trocknen bei 173°. Beim Er-
über den Schmelzpunkt hinaus spaltet der Körper Wasser
d geht in *p-Homobenzenylazoximbenzenyl*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}$
$O-C(C_6H_5)=N-]$, über. Dieses erscheint aus Alkohol auf
gem Wasserzusatz in langen, feinen, weifsen, bei 103°
lzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Aether, Benzol
Chloroform, schwer in heifsem, nicht in kaltem Wasser, in
n und Alkalien. Der Körper ist für sich oder mit Wasser-
f unzersetzt destillirbar.

H. Wolff[1]) hat das *Phenylallenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CH$ $-C\equiv[=N(OH),-NH_2]$, dargestellt. — Zimmtsäurenitril[2]), Hydroxylamin und Soda werden in äquivalenten Mengen und in wässerig-alkoholischer Flüssigkeit mehrere Tage in geschlossenem Gefäße auf 60 bis 70° erhitzt. Sodann verjagt man den Alkohol im Vacuum, säuert mit Salzsäure an, schüttelt unverändertes Nitril mit Aether aus, verdunstet aus der wässerigen Lösung den aufgenommenen Aether im Vacuum und neutralisirt mit Soda. Das abgeschiedene Phenylallenylamidoxim wurde in möglichst wenig Alkalilauge gelöst, aus dem Filtrate durch Kohlensäure wieder gefällt, in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate ergab sich das reine Amidoxim in stäbchenförmigen, abgeschrägten, bei 93° schmelzenden Prismen, welche von heifsem Wasser, schwer von kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen werden. Der Körper liefert *Salze* mit Säuren und Alkalien. Wasser zersetzt das Amidoxim bei lange fortgesetztem Kochen. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}N_2O.HCl$, wird aus einer Lösung des Amidoxims in absolutem Aether durch Salzsäuregas gefällt. Aus der wässerigen Lösung resultirt es bei vorsichtigem Eindampfen in concentrisch gruppirten, flachen, unter Zersetzung bei 155° schmelzenden Prismen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2$ $.PtCl_4$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Alkohol löslichen Nadeln. — Aus der Lösung des Amidoxims in absolutem Aether fällt bei tropfenweisem Zusatze der ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge Benzoylchlorid ein weifser Niederschlag aus, der nach dem Extrahiren mit Aether und dem Waschen mit Wasser und verdünntem Ammoniak aus Alkohol in feinen, bei 160° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und *Benzoylphenylallenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CHC\equiv[=NOCOC_6H_5-NH_2]$, ist. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Aether, nicht in kaltem Wasser und Alkalilaugen, kaum in Säuren. — Beim Kochen der Verbindung mit Wasser geht dieselbe sofort in *Phenylallenylazoxim-*

[1]) Ber. 1886, 1507. — [2]) JB. f. 1884, 486.

$_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NO{-}C(C_6H_5){=}N{-}]$, über, welches letztere
i Erhitzen des Benzoylphenylallenylamidoxims etwas
n Schmelzpunkt hinaus entsteht. Das Phenylallenyl-
zenyl löst sich weder in Säuren noch in Alkalilaugen.
int aus mäfsig verdünntem Alkohol in sehr feinen,
ei 102° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in kaltem,
heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloro-
r leicht in Benzol lösen und mit Wasserdampf nur
stilliren. — *Phenylallenylazoximäthenyl*, $C_6H_5CH{=}CHC$
$(CH_3){=}N{-}]$, wird durch kurzes Erwärmen äquivalenter
on Acetanhydrid und Phenylallenylamidoxim gebildet.
äure und Alkali behandelte Rohproduct löst man ent-
Alkohol und entfärbt mit Thierkohle oder man treibt
ndung mit Wasserdämpfen über. Das Phenylallenyl-
enyl löst sich etwas in Säuren und ist aus Essigsäure
isirbar. Sonst hat es die Löslichkeitsverhältnisse des
nylazoximbenzenyls. Die Substanz schmilzt bei 78°
sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren.
man das Natriumsalz des Phenylallenylamidoxims in
ner Lösung fünf Stunden lang mit Jodmethyl erwärmt
den Alkohol verjagt, so hinterbleibt *Phenylallenylamid-*
läther, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NOCH_3,{-}NH_2]$. Zur Reinigung
r in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Alkali gefällt,
ation mehrfach wiederholt und schliefslich der Körper
nntem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz
ei 98°; sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol
oform, fast nicht in kaltem, leichter in heifsem Wasser.
ur basische Eigenschaften. Mit Wasserdämpfen ver-
ie sich leicht. — Der analog erhaltene *Phenylallenyl-*
ithyläther, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NOC_2H_5,{-}NH_2]$, schmilzt bei
e Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse gleichen
des Methyläthers. — *Phenylallenylazoximpropenyl-ω-*
re, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NO{-}C(CH_2{-}CH_2{-}CO_2H){=}N{-}]$, ent-
h Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Bernstein-
drid und Phenylallenylamidoxim. Man löst darauf in
r Natronlauge, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure,

löst in verdünntem Alkohol, kocht mit Thierkohle und läfst krystallisiren. Die resultirenden, langen, glänzenden, weifsen Prismen der Säure schmelzen bei 114° und lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, Benzol und heifsem Wasser, schwer in Ligroïn. Der saure Charakter ist ziemlich schwach ausgeprägt. Die Säure ist sehr beständig. Die *Salze* mit Alkalien und Ammoniak sind leicht in Wasser löslich. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{11}N_2O_3Ag$, ist ein weifser, pulveriger, in heifsem Wasser unter partieller Zersetzung etwas löslicher Niederschlag.

O. Jacoby's[1]) Abhandlung „über kohlenstoffreichere, aliphatische Verbindungen“, welche vom *Caproamidoxim* und von Abkömmlingen des *Acetophenons*, *Zimmtsäuremethylketons* und *Benzils* handelte, hat anderwärts in diesem Jahresberichte[2]) Berücksichtigung gefunden.

G. Müller[3]) hat die aus dem *Benzenylamidoxim-p-carbonsäure-Aethyläther*[4]) durch Verseifen mit Alkalien hervorgehende *Benzenylamdoxim-p-carbonsäure*[4]), $(COOH)_{[1]}C_6H_4C_{[4]}\equiv[=N(OH)-NH_2]$, näher untersucht. Jener Aether löst sich in starker Kalilauge bei schwachem Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Essigsäure obige Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich bei etwa 220° aufbläht und oberhalb 330° schmilzt. Um die Säure direct aus der p-Cyanbenzoësäure zu erhalten, behandelt man 1 Mol. der letzteren mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. kohlensaurem Natrium 18 Stunden lang in verdünnt-alkoholischer Lösung, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert mit Essigsäure an und krystallisirt die Fällung wie oben um. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol, kaum in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. In den verdünnten, wässerigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaures Zink und essigsaures Blei keine Niederschläge. Dagegen ruft schwefelsaures Kupfer eine grünlichblaue und salpetersaures

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 795 (Ausz.). — [2]) Dieser JB. S. 538 f. (Caproamidoxim), und dieser JB.: Ketone (Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils). — [3]) Ber. 1886, 1491. — [4]) JB. f. 1885, 1483.

ine weifse, in siedendem Wasser unlösliche Fällung her- Die Säure giebt leicht *Azoximderivate. Benzenylazoxim- -p-carbonsäure*, $(CO_2H)_{[1]}C_6H_4C_{[4]}\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$, sich bei einstündigem Kochen von Benzenylamidoxim- nsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die durch asser gefällte und aus Benzol umkrystallisirte neue Säure t bei 218°, löst sich in heifsem Wasser und Alkohol, er in Aether und Chloroform. Die verdünnte, wässerige des Ammoniumsalzes giebt nicht mit Chlorbaryum, Chlor- und schwefelsaurem Zink, wohl aber mit schwefelsaurem eine grünliche und mit salpetersaurem Silber sowie essig- Blei eine weifse Fällung. — Müller bezeichnet die *Sub- nsderivate des Dibenzenylazoxims*[1]), in welchen die Sub- n in der mit 2 Stickstoffatomen verbundenen Benzenylgruppe ≡) erfolgt ist, als *I. Substitutionsderivate* und diejenigen mlinge, in welchen die Substitution in der mit einem off- und einem Stickstoffatom verbundenen Benzenyl- stattgehabt hat, als II. Substitutionsderivate. — Erwärmt ie Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem lchlorid auf dem Wasserbade, bis die Masse klar fliefst, elt das in der Kälte erstarrte Product mit Natronlauge uert mit Salzsäure an, so fällt anscheinend die *Benzenyl- benzenyl-p-carbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-,-N=]\equiv CC_6H_5$, Benzoësäure aus. Die vollständige Trennung beider Säu- lang seither nicht. — *Benzenylazoximpropenyl-p-benzenyl- enyldicarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-,-N=]\equiv C-CH_2$ CO_2H[2]), entsteht durch Schmelzen der Benzenylamidoxim- nsäure mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid. Sie sich durch Lösen der Schmelze in Natronlauge und An- des Filtrates mit Salzsäure als weifses Krystallpulver. löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlös- Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. In höherer atur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten,

---

[1]) B. f. 1884, 496. — [2]) Wohl besser *p-Benzenylazoxim-ω-propenyl- nsäure* zu bezeichnen.

wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt Kupfer
eine unlösliche blaue, essigsaures Blei eine unlösliche weiſs
lung; schwefelsaures Zink und salpetersaures Silber rufen
in heiſsem Wasser leicht lösliche Niederschläge hervor. —
selbe hat, von der *m-Amidobenzoësäure* ausgehend, auch d
obigen p-Derivaten entsprechenden Abkömmlinge der m
dargestellt. Um den *Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$
Säure zu erhalten, löst man diese in heiſsem Alkohol, sätt
Salzsäuregas und fällt mit Aether. Es resultirt derart das
hydrat, $C_6H_4(NH_2 . HCl)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$, welches nach wie
tem Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether bei 185° sc
Der aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Soda
zum Theil abgeschiedene freie Aethyläther löst sich z
leicht in Wasser, noch leichter in Aether und siedet b
Aus demselben läſst sich vermittelst der Sandmeyer's
Reaction leicht der *m-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*, C_6H_4
$(CO_2C_2H_5)_{[3]}$, erhalten, welcher sich in viel heiſsem Was
Alkohol, Aether und Benzol löst. Er bildet feine, verfilz
48° schmelzende Nadeln. — Dieser Aether liefert bei d
wirkung von salzsaurem Hydroxylamin den *Benzenylam*
m-carbonsäure-Aethyläther, $(CO_2C_2H_5)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=N(OH)$,
Man erhitzt je 1 Mol. jener beiden Körper mit 1/2 Mol.
saurem Natrium in verdünnt-alkoholischer Lösung einige S
auf 80 bis 100°, dampft ein und krystallisirt wiederh
Wasser um. Die so resultirenden Nadeln des Körpers
zen bei 118°, lösen sich schwer in Wasser, leicht in
Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Kalilauge vers
Körper leicht. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Es
die *Benzenylamidoxim-m-carbonsäure*, $(CO_2H)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=$
$-NH_2]$, aus. Diese löst sich in überschüssiger Essigsäu
kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie entsteht a
12stündigem Erhitzen von m-Cyanbenzoësäure[2] (1 M
salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Soda (1 Mol.)
dünnt-alkoholischer Lösung auf 80 bis 100°. Die neu

---

[1]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — [2]) JB. f. 1885, 1473.

ilzt bei 200°, löst sich in heifsem Wasser und Alkohol, er in Aether, fast nicht in Chloroform und Benzol. In den rigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Kupfersulfat Bleiacetat Niederschläge, die sich in viel heifsem Wasser , salpetersaures Silber und schwefelsaures Zink dagegen fast liche Fällungen. — *Benzenylazoximäthenyl-m-carbonsäure*, $H)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$, entsteht beim Erhitzen der enylamidoxim-m-carbonsäure mit wenig Essigsäureanhydrid zur erfolgten Lösung. Beim Eingiefsen der Flüssigkeit in er fällt die neue Verbindung als weifses, bei 217° schmel-s, schwer in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether Chloroform lösliches Krystallpulver aus. Die *Salze* mit fer, Silber, Blei und Zink bilden in viel siedendem Wasser he Niederschläge. — *Benzenylazoximpropenyl-m-benzenyl-ropenyldicarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-C(-CH_2-CH_2$ $_2H)=N-]$ [1]), wird durch Schmelzen der Benzenylamidoxim-arbonsäure mit 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid, Lösen des roductes in Natronlauge und Uebersättigen mit Salzsäure nnen. Aus heifsem Wasser erscheint die neue Säure in ln vom Schmelzpunkt 213°. Sie wird leicht von Alkohol Aether, schwer von Chloroform, nicht von Benzol aufge-nen. Das Kupfer-, Silber- und Bleisalz bilden in viel heifsem ser lösliche Niederschläge. — *Benzenylazoximbenzenyl-m-car-üure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-C(C_6H_5)=N-]$, entsteht durch Er-n von Benzoylchlorid mit Benzenylamidoxim-m-carbonsäure, as Gemisch klar fliefst. Man löst nunmehr in Natronlauge, mit Salzsäure und verjagt die gleichzeitig abgeschiedene oësäure mit Wasserdampf. Das so sich ergebende weifse tallpulver der neuen Säure schmilzt bei 218°, löst sich in sig, Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Benzol und Chloro-Das Kupfersalz ist ein grüner, das Silbersalz ein weifser rschlag. — Müller hat, von der o-Amidobenzoësäure (Anthra-re) ausgehend, auch versucht, zu den obigen analogen aten der o-Reihe zu gelangen. Durch Lösen der o-Amido-

---

[1]) Wohl besser *m-Benzenylazoxim-ω-propenyldicarbonsäure.*

benzoësäure in absolutem Alkohol, Sättigen mit Salzäuregas u
Zusatz von Aether ergab sich das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2.HCl)$
$(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, des *o-Amidobenzoësäure-Aethyläthers*. Dasselbe bild
nach wiederholtem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aeth
ein weifses, bei 150° schmelzendes Krystallpulver, welches se
leicht Salzsäure abgiebt, z. B. schon beim Lösen in Wasser. D
aus der wässerigen Lösung dieses Salzes durch Soda als schwe
Oel abgeschiedene *o-Amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)$
$(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, liefert mit Hülfe der Sandmeyer'schen [1]) Reacti
o-Cyanbenzoësäure-Aethyläther, $C_6H_4(CN)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$. Dies
bildet bei 70° schmelzende, schwer in siedendem Wasser, leicht
Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösliche Nadeln. Hydrox
amin greift ihn nur langsam an. Erhitzt man ihn (1 Mol.)
verdünnt-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylam
(1 Mol.) und kohlensaurem Natrium (1/2 Mol.) mehrere Tage la
auf 80 bis 100° und verdampft den Alkohol, so entsteht *Pht*
imidoxim, $C_6H_4=[-C_{[1]}(=NOH)-NH-CO_{[2]}-]$, welches aus dem
erwartenden *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther* dur
Abspaltung von Alkohol hervorgegangen sein mufs. Um d
Phtalimidoxim von unverändertem o-Cyanbenzoësäureäthyläth
zu trennen, zieht man ersteres durch Alkalilauge aus und fä
es mit Salzsäure, oder man zieht den o-Cyanbenzoësäureäth
mit einem Gemische gleicher Theile Benzol und Ligroïn a
Das Phtalimidoxim löst sich in heifsem, verdünntem, sehr schw
in absolutem Alkohol, nicht in Benzol, Ligroïn und Salzsäu
Es erscheint aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 250° schm
zenden Nadeln. Bei einigem Kochen mit Eisenchlorid und Sa
säure geht es in *Phtalimid*, $C_6H_4=[-CO-NH-CO-]$, über. Letzte
liefert mit Hydroxylamin nicht wieder Phtalimidoxim. Dieses
sehr beständig und geht durch Kochen mit wässeriger oder alk
holischer Kalilauge nicht in die *Benzenylamidoxim-o-carbonsä*
über.

W. Schweitzer [2]) beschreibt in einer „Zur Kenntnifs d
Safranine" betitelten Abhandlung zwei isomere *Monoäthylsafrani*

---

[1]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — [2]) Ber. 1886, 150.

$C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4$. Das eine derselben, das *α-Monoäthylsafranin*, erhält man durch Lösen von 10,4 g Aethyl-p-phenylendiamin und 12,7 g Anilin als Chlorhydrate in 700 ccm Wasser, Hinzufügen von etwas Eisessig, Erhitzen zum Kochen und allmählichen Zusatz einer Lösung von Kaliumdichromat, die im Liter 40 g des Salzes enthält. Dabei wurden von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit auf Filtrirpapier mit einem Tropfen der Chromatlösung benetzt. Die Farbe der Flüssigkeit war anfangs blau und ging dann durch Grün in Rothviolett über. Eine rothe Färbung an den Rändern der Schale zeigt die Safraninbildung an. Nach Verbrauch von 400 ccm der Oxydationsflüssigkeit blieb eine Probe der Reactionsflüssigkeit beim Betupfen mit ersterer auf Papier unverändert. Nunmehr wurde mit Kalkmilch versetzt, die rothe Safraninlösung abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung eingedampft. Es ergab sich alsdann das *salzsaure α-Aethylsafranin* als metallglänzendes, blaugrünes Krystallpulver von großer Hygroskopicität. Dasselbe löst sich mit schön rubinrother Farbe sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen besitzen bei reflectirtem Lichte eine sehr schöne, olivengrüne Fluorescenz, die durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhöht wird. Eine alkoholische Lösung des Salzes giebt mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschufs das schwer lösliche *Chloroplatinat*, $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 . HCl]_2 . PtCl_4$, in dunklen, kleinen Nädelchen mit schönem Metallglanz. Die aus dem Chlorhydrate durch Silberoxyd frei gemachte Base erschien aus Aether als nicht krystallisirende Masse, die in dünnen Lagen bei durchfallendem Lichte rubinroth, bei auffallendem cantharidengrün gefärbt erschien. Das Chlorhydrat liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die farblose Leukoverbindung. Diese löst sich, nach Zersetzen des Chlorzinndoppelsalzes durch überschüssige Natronlauge, mit grünlichgelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz in Aether. Die reine *Leukobase* und ihr salzsaures Salz liefsen sich nicht isoliren, da sie bei Berührung mit der Luft sich zurückoxydirten. Auch ein beständiges Platindoppelsalz der Leukobase war nicht darstellbar. Durch Umsetzung des salzsauren Salzes des α-Aethylsafranins mit salpeter-

saurem und schwefelsaurem Silber wurden das *Nitrat* und das *Sulfat* dargestellt. Ersteres stellte eine amorphe, im durchfallenden Lichte blauviolette, im reflectirten bronceglänzende, stark hygroskopische Masse vor. Das Sulfat war ein dunkelgrünes, cantharidenglänzendes Krystallpulver. Ein *Pikrat* der Base und ein *Chlorzinkdoppelsalz* des Chlorhydrats liefsen sich nicht in wohl charakterisirter Form erhalten. Das α-Aethylsafranin entsteht bei obigem Vorgange nach der Gleichung $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_5 + 2C_6H_5NH_2 + 4O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4H_2O$. — Das *β-Monoäthylsafranin* wurde durch Lösen von 10,8 g p-Phenylendiamin, 7,7 g Anilin und 12,3 g Aethylanilin in Form ihrer Chlorhydrate in 500 ccm Wasser und Oxydation in der Hitze nach Zusatz von Essigsäure dargestellt. Bei der in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Oxydation waren 340 ccm einer Lösung von 60 g Kaliumdichromat im Liter erforderlich. Die Erscheinungen ähnelten dabei den oben angegebenen. Auch die Isolirung des *salzsauren Salzes* geschah wie früher. Dasselbe resultirte als amorphe cantharidenglänzende, sehr stark hygroskopische Masse. Die Entstehung des β-Aethylsafranins erfolgt nach dem Schema $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH(C_2H_5) + C_6H_5NH_2 + 4O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4H_2O$. Die Farbe der Lösungen des Chlorhydrats in Wasser und Alkohol ähnelt sehr derjenigen der Lösungen des salzsauren α-Aethylsafranins. Das *Chloroplatinat*, $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 . HCl]_2 . PtCl_4$, des β-Aethylsafranins bildet ein dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver, welches sehr schwer löslich ist und wegen seiner Zersetzlichkeit durch reines Wasser mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden mufs. Die mit Hülfe von Silberoxyd aus dem Chlorhydrate abgeschiedene freie Base gleicht derjenigen des α-Aethylsafranins sehr. Auch die Leukobase verhält sich analog dem *α-Leukoäthylsafranin*. Ein charakteristisches *Pikrat* oder *Chlorzinkdoppelsalz* liefs sich auch von diesem Aethylsafranin nicht gewinnen. Das *Nitrat* ergab sich als dunkelgrüne krystallinische Masse. Das *Sulfat* glich demjenigen der α-Base. Dafs die beiden Aethylsafranine nicht identisch, sondern isomer sind, ergiebt sich aus der Verschiedenheit der Chloroplatinate und Nitrate. Auch auf der Faser unterscheiden sich die beiden Farb-

von einander. Werden sie unter gleichen Bedingungen im
ochenen Seifenbade auf Seide ausgefärbt, so zeigt das
thylsafranin ein gröfseres Färbevermögen als die β-Verbin-
. Beide Färbungen werden nach dem Aviviren in essigsäure-
gem Wasser hellviolett mit grofsem Glanze. α-Aethylsafra-
färbt dunkler, mit blauem Stich, β-Aethylsafranin heller und
icher. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird durch beide
stoffe ziemlich in gleicher Weise schön rothviolett gefärbt.
M. Andresen[1]) erachtet, dafs *Safranin* und *Methylenblau*
nigster Beziehung zu einander stehen. — *Tetramethylsafra-*
), $C_6H_5N=[-C_6H_3N(CH_3)_2Cl, NC_6H_3N(CH_3)_2]$, und *Methylen-*
, $S=[-C_6H_3N(CH_3)_2Cl, NC_6H_3N(CH_3)_2]$, lösen sich beide mit
n grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Die
e der Flüssigkeiten geht beim Verdünnen in diejenige der
wässerigen Lösungen über. Das Verhalten der *Farbstoffe*
n Alkalien ist ein sehr ähnliches. Die Ausfärbungen auf
e sind in beiden Fällen sehr wenig lichtbeständig, nicht so
nigen auf Baumwolle. Beide Farbstoffe lassen sich sehr
er sulfoniren. Das Verhalten der *Leukoverbindungen* gegen
ationsmittel ist das gleiche. Sie gehen sehr leicht wieder in
arbstoffe über. Bei der Reduction werden 2 Wasserstoffatome
führt. — Die nachstehenden Thatsachen sprechen für die
el $C_6H_5N=[-C_6H_3NH . HCl, NC_6H_3NH_2]$ des *Safranins*
nosafranin, *Phenylensafranin*[3])]. Hält man bei der Oxydation
ichtigen Bedingungen ein, so liefern 1 Mol. p-Phenylendi-
1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin[4]) fast die theo-
he Ausbeute an Safranin. Dabei wird das *p-Toluidin* erst
der Oxydation des p-Phenylendiamins mit dem o-Toluidin
gefügt. Ersetzt man das eine der Toluidine durch *Anilin*[5]),
die Ausbeute etwas geringer. Neben dem *Diamin* müssen
Monoamine zugegen sein. Werden die blauen Oxydations-

Ber. 1886, 2212. — [2]) *Tetramethylphenylensafranin*, JB. f. 1883, 722.
B. f. 1883, 722, 1813. — [4]) JB. f. 1883, 722. — [5]) JB. f. 1883, 1812.

mit p-Toluidin. Das in Anwendung kommende *p*-
eine Amingruppe mit zwei Alkylen enthalten [1]), ebens
Monoamin [1]). Es ergeben sich in beiden Fällen g
an *zweifach* resp. *vierfach alkylirten Safraninen.*
methylsafranin (*Tetramethylphenylensafranin* [2]) ist
bar. Die beiden *Dimethylsafranine* [3]) enthalten je
bare Amidogruppe. Die *Diazoverbindungen* lasse
1 Mol. der Naphtole oder Naphtolsulfosäuren zu g
sirten, grünblauen *Azofarbstoffen* combiniren. Im *Ph*
wird in wässeriger Lösung, auch bei Anwendung v
petriger Säure, nur eine Amidogruppe diazotirt. Di
Diazoverbindung vereinigt sich mit nur 1 Mol.
nach der Vorschrift von Nietzki [4]) zur Darstellung
verbindung des Phenosafranins die Lösung des letz
centrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser verdünn
ihre Farbe aus Grün in Blau überging, und 2 M
Säure hinzugebracht wurden, nahm das grüne Rea
nur 1 Mol. Naphtol auf. Es war also nur eine ei
gruppe diazotirt worden. Indessen hatte der gew
körper andere Eigenschaften als der in wässeriger Lös
und dann mit Naphtol combinirte. Das *Diäthylsafra*
$=[-C_6H_3N(C_2H_5)_2Cl, NC_6H_3NH_2]$, kann nach Niet
Monoacetylverbindung verwandelt werden. Das *P*

uppen aufnehmen[1]). Aus dem Diacetylphenosafranin läfst sich, Gegensatze zum Phenosafranin, das Chlor durch verdünnte kalien leicht abspalten. — Das zweite, am Aufbau des Safrans betheiligte Monoamin scheint in die o-Position zu dem die erne verbindenden Stickstoffatome einzugreifen. Da die durch meinschaftliche Oxydation von *p*- mit *m-Diaminen* dargestelln blauen *Producte* (Toluylenblau[2]), welche bei der Oxydation r sich einen Safraninkörper liefern, nur dann glatt entstehen, nn das m-Diamin eine freie p-Stellung in Bezug auf eine ningruppe enthält, so legt Andresen der *Leukoverbindung* des uen Oxydationsproductes von *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *Phenylendiamin* die Constitution $N_{[5]}(CH_3)_2C_6H_4-_{[2]}NH_{[6]}$ $_6H_3(NH_{2[3]}, NH_{2[5]})$ bei. Bei der Oxydation liefert diese Verndung das zugehörige *Safranin*, $(CH_3)_2N_{[5]}C_6H_3=[-_{[2]}NH_{[6]}-,$ $_1NH_{[5]}-]=C_6H_2(CH_3)_{[2]}(NH_2)_{[3]}$.

A. Bernthsen[3]) erörterte weiter[4]) die Constitution der *franine* als *Phenazinderivate*. Seine Ansichten stimmen im esentlichen zu denjenigen von Andresen[5]). Die *Leukoverndung* des *Phenosafranins* ist ein *Diamidoderivat* des in einer idogruppe phenylirten *Hydrophenazins*, $C_6H_4=[-NH-,-N(C_6H_5)-]$ $_6H_4$. — Der einfachste Vertreter der Safraningruppe ist das *enosafranin*[6]), $C_{18}H_{14}N_4.HCl$, dessen Trimethylderivat das wöhnliche Safranin, $C_{21}H_{20}N_4.HCl$, ist. Das Phenosafranin tet sich vom *einfachsten Toluylenroth* (*Diamidophenazin*), $H_6N_2(NH_2)_2$, durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms in zterem durch Phenyl ab. Dafs diese Phenylgruppe an dasjenige ckstoffatom tritt, welches die „zweimalige“ Verbindung der den anderen Benzolreste vermittelt, läfst sich aus den Unterhungen von Nietzki[7]) über die Safraninbildung folgern, nentlich aus dem Umstande, dafs die Indamine Zwischenducte bei der Safraninbildung sind. Die *Leukoverbindung*

---

[1]) JB. f. 1883, 1813. — [2]) JB. f. 1879, 1174. — [3]) Ber. 1886, 2690. — Dieser JB. S. 1067 (Bernthsen und Schweitzer, Phenazin als *Muttersubstanz von Farbstoffen*). — [5]) Dieser JB., vorstehende Abhandlung. — B. f. 1883, 1813. — [7]) JB. f. 1883, 1812.

des *Phenosafranins* entsteht nach Nietzki durch Oxydation von 1 Mol. *p-Diamidodiphenylamin* [1]) (*Leukoïndamin*) und Anilin. Bernthsen drückt diesen Procefs durch folgende Gleichung aus: $NH_2C_6H_4-NH-C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2 - 4H = (NH_2)C_6H_3=[-NH-, -N(C_6H_5)-]=C_6H_3(NH_2)$ (*Leukophenosafranin*). Dieser Auffassung entspricht die Beobachtung Nietzki's, dafs nur primäre Amine mit dem Leukoïndamin Safranine erzeugen. Die gewöhnliche *Safraninbildung* durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. *p-Diamin* mit 2 Mol. *Monoamin* geht nach folgender Gleichung vor sich, z. B. $(NH_2)C_6H_4-NH_2 + 2C_6H_5NH_2 - 6H = NH_2C_6H_3=[-NH-, -N(C_6H_5)-]=C_6H_3NH_2$ (*Leukophenosafranin*). Diese Anschauung erklärt auch, warum nach Nietzki (a. a. O.) in einem der beiden Monamine die p-Stelle zur Amidogruppe nicht besetzt sein darf, jenes Monamin aber nicht primär zu sein braucht. Sie trägt ferner den zwei Amidogruppen im Safranin Rechnung. Zufolge dieser Theorie der Safraninbildung müfsten die beiden, aus *p-Aethylphenylendiamin* mit Anilin und aus *p-Phenylendiamin*, Anilin und *Monoäthylanilin* erhaltenen *Monoäthylsafranine*, welche W. Schweitzer [2]) für isomer hält, identisch sein. Ebenso müfsten sich die beiden *Diäthylsafranine* verhalten, welche aus *Diäthyl-p-phenylendiamin* mit Anilin und aus p-Phenylendiamin mit Anilin und *Diäthylanilin* hervorgehen und nach Nietzki (a. a. O.) nicht identisch sind. — Wie das Toluylenroth hat auch das *Leukophenosafranin* grofse Analogie mit den *Farbstoffen* der *Methylenblaugruppe*. Ersteres, $NH=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-(NH_2)C_6H_3-]$, entsteht aus p-Diamidodiphenylamin durch Erwärmen in wässeriger Lösung mit Anilin, *Leukothionin* (die Leukobase des Lauth'schen Violett's), $NH=[-C_6H_3(NH_2)-S-(NH_2)C_6H_3-]$, durch Erhitzen der festen Base mit Schwefel. — Für das, nach Nietzki 2 Atome Wasserstoff weniger als die Leukoverbindung enthaltende Phenosafranin resp. für dessen *Chlorhydrat* sind die beiden folgenden Formeln möglich: $N=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-(NH . HCl)C_6H_3-]$ und $N=[-C_6H_3(NH_2)-, -C_6H_3(NH_2)-]=N(C_6H_5)Cl$.

---

[1]) JB. f. 1883, 1812. — [2]) Dieser JB. S. 1111.

O. N. Witt's [1]) Ansicht über die Constitution der *Safranine* eicht zum Theil erheblich von derjenigen von Andresen [2]) d Bernthsen [3]) ab, welche für das *Chlorhydrat* des *Pheno-franins* die Formeln $C_6H_5N=[-C_6H_3(NH_2Cl)-N-C_6H_3(NH_2)-]$ sp. $N=[-C_6H_3(NH_2)-,-C_6H_3(NH_2)-]=N(C_6H_5)Cl$ — *Diamido-enylazoniumchlorid* — aufstellten. Keine dieser beiden Formeln klärt die Existenzfähigkeit [4]) isomerer Dialkylsafranine. Witt ückt die Constitution der *Leukobase* des *Phenosafranins* durch folgende asymmetrische Formel aus: $N\equiv[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}$ $_{]}NH-_{[1]}C_6H_{4[2]}]=N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$. Die hieraus abzuleitende rmel des salzsauren *Phenosafranins* ist diejenige eines *Diamido-nazoniumchlorides*. Sie unterscheidet sich von Bernthsen's iger Formel nur durch die Stellung der Amidogruppen, wie h aus einer Vergleichung der betreffenden beiden Formeln $[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]},-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}-]=_{[2]}N(Cl)(C_6H_5)$ (Bernth-n), resp. $N=[-C_6H_5,-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[3]}-]=_{[2]}N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$ (Witt) iebt. Die letztere Formel erklärt die Existenz isomerer no- [5]) und *Dialkylsafranine*. Nach Witt ist die Aehnlichkeit Safranins mit dem *Methylenblau* nicht so grofs, wie Andresen a. O.) und Bernthsen (a. a. O.) angaben.

R. Nietzki [6]) behandelte die Geschichte der *Safraninfarb-fe*. Aus Seinen früheren [7]) Untersuchungen ging hervor, dafs hst wahrscheinlich das Safranin zwei Amidogruppen enthalte, ie ferner eine sehr stark basische Stickstoffgruppe, die weder zotirbar noch acetylirbar sei, also tertiär oder quaternär unden sein müsse. Ferner hatten jene Untersuchungen einen en Zusammenhang der Safranine mit den amidirten Diphenyl-nen gezeigt und Beziehungen zum Triphenylamin wahrscheinlich acht. Derselbe versuchte jetzt, die eigentliche Muttersub-z der Safranine durch Ersatz der Amidogruppen im *Pheno-*

---

[1]) Ber. 1886, 3121. — [2]) Dieser JB. S. 1113. — [3]) Siehe die vorstehende andlung. — [4]) Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (zwei Diäthylsafranine); dieser die nachfolgende Abhandlung. — [5]) Vgl. Schweitzer, diesen JB. 111. — [6]) Ber. 1886, 3017. — [7]) JB. f. 1883, 1812 ff.

safranin, $C_{18}H_{14}N_4$ [1]), mittelst Wasserstoff darzustellen. Die eine Amidogruppe liefs sich sehr leicht durch Kochen des Farbstoffes mit Alkohol, Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natrium eliminiren. Das sehr schwer zu reinigende *Reactionsproduct* giebt ein schön krystallisirendes *Chlorzinkdoppelsalz*. Die Analysen des *Jodides*, *Chloroplatinates* und *Acetylderivates* ergeben für das Product die Formel $C_{18}H_{13}N_3$. Dieser *Farbstoff* färbt bläulicher als das Phenosafranin. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun, und geht die Farbe beim Verdünnen mit Wasser successive durch Grün in Roth über, ohne dafs eine blaue Zwischenfarbe auftritt. Die ätherische Lösung der *Base* dieses Farbstoffes ist roth gefärbt. Das violette *Monoacetylderivat* liefert mit Säuren schön krystallisirende gelbe Salze. — Das Bindschedler'sche [2]) *Dimethylsafranin* giebt einen Körper von sehr ähnlichen Charakteren, welcher sich zu Säuren ganz analog verhält. Vermuthlich hat derselbe die Formel $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$. — Die zweite Amidogruppe des Phenosafranins läfst sich viel schwerer als die erste entfernen. Die obige Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ ist nur in sehr stark saurer Lösung diazotirbar. Die entstehende *Diazoverbindung* ist sehr zersetzlich. Ihre saure Lösung ist gelbbraun gefärbt. Die durch Zersetzung des Diazokörpers mit Alkohol resultirende *Base* ist rothviolett und giebt mit verdünnten Säuren bräunlichgelbe *Salze*. Die Lösungen in concentrirten Säuren haben die gleiche Farbe. Der Körper zeigt genau die Reactionen der acetylirten Safranine [3]). Es scheint danach für die Farbe der Safraninkörper gleichgültig zu sein, ob acetylirte Amidogruppen oder keine Amidogruppen vorhanden sind. Dies ergiebt sich ferner auch für das Dimethylsafranin [4]). Die alkoholische Lösung des letzteren fluorescirt. Sein *Acetylderivat* bildet violette Salze, wie die obige *Verbindung* $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$. Die alkoholischen Lösungen der beiderseitigen Salze fluoresciren nicht. Die von

---

[1]) JB. f. 1883, 1813. — [2]) JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*). — [3]) Siehe Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (Diacetylphenosafranin). — [4]) JB. f. 1883, 722 (Dimethylphenylensafranin).

dresen[1]) und Bernthsen[2]) für das *einfachste Safranin* auf-
tellten Constitutionsformeln $N=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$
l $(C_6H_5, Cl)N=[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_3(NH_2)-]$ entbehren noch
sicheren Beweises und es stehen denselben manche That-
hen entgegen. Beispielsweise sprechen gegen die zweite
mel die beziehungsweisen Verschiedenheiten zwischen den
len isomeren Diäthyl-[3]) und Monoäthylsafraninen[4]). Auf
liche Weise, wie diese vier Körper erhalten worden waren,
nun Nietzki zu zwei isomeren *Dimethylsafraninen* gelangt,
che auffallende Unterschiede im Habitus der Krystalle
in der Löslichkeit aller ihrer *Salze* zeigten. Die erste
mel (Andresen) läſst zwei isomere *Diäthylsafranine* zu,
lich $N=[-C_6H_3(NR_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$ und
$-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3-NR_2(Cl)-]$. Die zweite Formel
t eine Diazoverbindung zu, die erste aber nicht wohl. Trotzdem
en sich beide Diäthylsafranine diazotiren. Sie liefern schön
e, zweisäurige *Diazoverbindungen*. Auch die Entstehung
r Tetrazoverbindung[5]) aus dem Phenosafranin spricht gegen
obige Formel für das letztere von Andresen. — Derselbe[6])
rach weiter die Constitution der *Safranine*. Auf Seine Ver-
ssung hat O. Lehmann die *Nitrate* der beiden isomeren *Di-
ylsafranine*[7]) krystallographisch untersucht. Das Nitrat des
p-Phenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin bereiteten Di-
hylsafranins krystallisirt auf dem Objectträger aus heiſsem
ser in schmalen, braunen Blättchen mit abgerundeten Um-
n, deren Auslöschungsrichtung der Längsrichtung parallel ist.
die Krystalle bildet sich ein Hof. Das Nitrat des Dimethyl-
nins (aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin) von Bind-
dler[8]) scheidet sich unter gleichen Erscheinungen in platt-
ückten braunen Nadeln aus, deren eine Auslöschungsrichtung

---

[1]) Dieser JB. S. 1113. — [2]) Dieser JB. S. 1115. — [3]) JB. f. 1883, 1813. [4]) Schweitzer, dieser JB. S. 1111. — [5]) JB. f. 1883, 1813 (*zweimal
tirtes Phenosafranin*). — [6]) Ber. 1886, 3163. — [7]) Siehe die vorstehende
ndlung. — [8]) JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*).

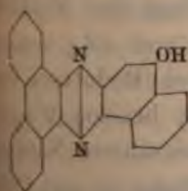
ebenfalls der Längsrichtung parallel ist. Die Umrisse sind auc hier nicht scharf ausgebildet. Aus einer gemeinsamen Lösun scheiden sich die beiden Nitrate völlig getrennt von einander un gleichzeitig aus. Derselbe hat die sechs isomeren *Xylidine*[1]) mi *p-Diamidodiphenylamin* zusammen oxydirt, um zu erfahren, ob dab *Safraninbildung* erfolge. Das Xylidin, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)$ ergab Spuren Safranin. Die Xylidine, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)$ $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,5]}$ und $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[3,5]}$, lieferten kei Safranin, ebensowenig das *Mesidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[2,4,6]}$, un das *Isocumidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[3,4,5]}$. Dagegen gaben di Xylidine, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[3,4]}$ und $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,4]}$, sowi das *Pseudocumidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[2,4,5]}$, Safranine. Nac diesen Versuchen liefern Basen, in welchen die beiden o-Stellunge zur Amidogruppe besetzt sind, kein Safranin, ebensowenig abe auch einige der anderen Basen. Nietzki neigt sich der un symmetrischen Formel $(NH_2)C_6H_4N(Cl){\equiv}[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_4-$ von Witt[2]) für das *Phenosafranin* zu. — A. Bernthsen[3]) machte einige Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung Nietzki's.

O. N. Witt[4]) berichtete über die *Eurhodine* und Laurent's[5]) *Naphtase*. — Nach Desselben[6]) Untersuchungen tritt bei de Ueberführung der Piria'schen[7]) *Naphtionsäure* [$\alpha_1\alpha_2$-*Naphty aminsulfosäure*[8])] in Azofarbstoffe die substituirende Azogrupp in die β-Stellung ein. In Folge dessen entsteht bekanntlich[6]) be der Reduction dieser Farbstoffe eine *Sulfosäure* des *o-Naphtyle diamins*, welche bei der Behandlung mit *Phenanthrenchinon* glat in die *Sulfosäure* des *Diphenylennaphtazins* [*Diphenylennapht chinoxalinmonosulfosäure*[9])] übergeht. Letztere Sulfosäure läss sich nun sehr leicht und glatt durch Schmelzen mit Kalium hydrat in das seither noch unbekannte *Eurhodol*, $C_{21}H_{14}N_2O$

---

[1]) JB. f. 1885, 887 ff. — [2]) Dieser JB. S. 1117. — [3]) Ber. 1886, 3258 — [4]) Daselbst 2791. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 59, 384; JB. f. 1885, 1071. — [6]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Constitution de Naphtionsäure und des Congoroths). — [7]) JB. f. 1850, 501. — [8]) JB f. 1874, 719; f. 1876, 676. — [9]) Witt bezeichnet die Körper dieser Cl von jetzt ab als „*Azine*“.

überführen. Zu dem Ende wird das früher[1]) beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Sulfosäure (welches am zerstreuten Tageslichte roth wird), in einer Silberschale mit so viel concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzt, dafs nach Auflösung des letzteren und Verjagen des überschüssigen Wassers ein steifer gelber Brei entsteht, und dieser so lange erhitzt, bis die Farbe plötzlich in ein reines Zinnoberroth übergeht. Man verdünnt die Schmelze mäfsig mit Wasser und trägt in überschüssige Salzsäure ein. Es scheidet sich dann das *salzsaure Eurhodol* als zinnoberrothes Pulver ab. Das freie Eurhodol, welches in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, kann in folgender Weise krystallisirt erhalten werden. Das Chlorhydrat löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in siedendem Phenol. Wird nun diese, auf etwa 100° abgekühlte Lösung mit sehr schwach anilinhaltigem, kochendem Alkohol versetzt, so wird die Lösung gelb und es scheidet sich das freie Eurhodol in feinen, seideglänzenden Nadeln ab. Die Constitution des Körpers ist nach Witt die folgende:

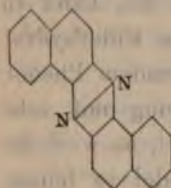


Die Substanz ist unter theilweiser Verkohlung sublimirbar. In siedender rauchender Salpetersäure löst sie sich unter Erzeugung eines *Nitroderivates*. Die Lösung des Eurhodols in concentrirter Schwefelsäure ist äusserst intensiv und rein blau gefärbt. Wahrscheinlich entsteht dabei das *saure Sulfat*. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser geht die blaue Farbe plötzlich in ein prachtvolles Carminroth über, indem sich das *neutrale Sulfat* bildet, welches sich in feinen Kryställchen abscheidet. Beim Erhitzen obiger blauen Lösung geht die Farbe durch Violett in Roth und dann rasch in Gelb über, indem eine *Sulfosäure* entsteht, die Wolle schwefelgelb färbt. Eine andere Sulfosäure — wahrscheinlich eine *Monosulfosäure* — bildet sich durch Erwärmen des Eurhodols mit rauchender

---

[1]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Const. der Ationsäure und des Congoroths).

Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei eine rein violette Lösung resultirt. Auf Zusatz von Wasser und Natriumacetat fällt das *saure Natriumsalz* dieser Säure als gelatinöser rother Niederschlag aus. Das Eurhodol wird beim Reiben stark elektrisch. — Wird die oben erwähnte *Sulfosäure* des *o-Naphtylendiamins* statt mit Phenanthrenchinon, mit *β-Naphtochinon* behandelt, so entsteht in schlechter Ausbeute *α-β-Naphtazinsulfosäure.* Diese giebt beim Schmelzen mit Aetzkali ein dem obigen ähnliches *Eurhodol*, welches nicht weiter untersucht wurde. — Das diesen Substanzen zu Grunde liegende *α-β-Naphtazin*



ist identisch mit Laurent's[1]) *Naphtase*, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als seither angenommen wurde. Die Naphtase besitzt deutlich basische Eigenschaften, die bisher übersehen worden waren. Aus ihrer violetten Lösung[2]) in concentrirter Schwefelsäure wird nämlich die Naphtase nicht sofort abgeschieden, sondern es entsteht zunächst eine intensiv orangegelbe Lösung, welche erst bei weiterem Zusatze von Wasser gefällt wird. Zur Darstellung der *Naphtase* (*α-β-Naphtazin*) versetzte Witt eine Lösung von 4,6 g reinem *salzsaurem o-Naphtylendiamin* (dargestellt durch Reduction von Phenylazo-β-naphtylamin) in möglichst wenig heifsem Wasser, nach dem Erkalten, mit 5 g krystallisirtem essigsaurem Natrium und 50 ccm Eisessig, kühlte in einer Kältemischung ab und fügte eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 3,2 g *β-Naphtochinon* in 50 ccm Eisessig hinzu. Es schied sich beim Stehen die Naphtase in schwarzbraunen Krystallen ab, die durch Waschen mit heifsem Alkohol und Sublimiren oder Destilliren gereinigt wurden. Um den Körper krystallisirt zu erhalten, löst man ihn in siedendem Naphtalin, läfst erkalten und kocht mit Alkohol oder Benzol aus, wodurch sich das α-β-Naphtazin in schönen, gelben, bei 273° schmelzenden Nadeln ergiebt. Die Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, Benzol und Eisessig, mit schwacher violetter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 59, 384; siehe Nietzki u. Goll, JB. f. 1885, 1071. — [2]) JB. f. 1885, 1072.

Fluorescenz, reichlicher in Phenol und Anilin. Die Ausbeuten an α-β-Naphtazin (Naphtase) bei obigem Verfahren waren nicht befriedigend. Die Eigenschaften der Verbindung stimmten völlig zu denjenigen der nach Dörr's[1]) Angaben aus α-Nitronaphtalin dargestellten Naphtase.

J. Mauthner und W. Suida[2]) haben aus Derivaten des *Anilins* und *o-Toluidins Indol*, C_8H_7N, zu erhalten gesucht. Anscheinend entstanden Spuren des letzteren bei der Destillation mit Zinkstaub aus *Phenylglycocoll*, dessen Aether und Amiden, etwas gröfsere Mengen aus dem Anilid, ferner aus *Tartranilid* und *Succinanilid*. Viel günstigere Resultate lieferten *Acetyl-toluidin*, *Polyform-o-toluid*, *o-Tolylglycocoll* und ferner die folgenden neuen o-Toluidinderivate: *Aethylenditolyldiamin*, *Diäthylenditolyldiamin*, *Oxal-o-toluid* und *Oxal-o-toluidsäure*. — Um *Aethylenditolyldiamin*, $C_{16}H_{20}N_2$, zu erhalten, wurde o-Toluidin (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) bis zum Aufhören der Reaction erhitzt, das Product mit Kalilauge behandelt, mit Aether aufgenommen und der Auszug verdunstet. Der in Alkohol leichter lösliche Theil des Rückstandes gab durch Fällen mit Schwefelsäure das *Sulfat*, $C_{16}H_{20}N_2 . H_2SO_4$. Das aus diesem wieder abgeschiedene Aethylenditolyldiamin erscheint aus heifsem, verdünntem Alkohol in Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Die aus Ligroïn gewonnenen grofsen, rhombischen Tafeln schmelzen bei 75 bis 76°. Concentrirte Salpetersäure löst mit tiefpurpurrother Farbe. Die *Nitrosoverbindung* scheidet sich aus salzsaurer Lösung ölig ab. Eisenchlorid giebt in der Wärme eine tiefbraune Färbung. Das aus salzsaurer Lösung ausgefällte *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{20}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist hellgelb. — Der beim Auswaschen der vorigen Base aus dem Reactionsproducte von o-Toluidin und Aethylenbromid u. s. w. mit Alkohol hinterbleibende Körper ist *Diäthylenditolyldiamin*, $C_{18}H_{22}N_2$. Das Product erscheint aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 170 bis 171° schmelzenden

---

[1]) JB. f. 1870, 561. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 230; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93.

Nadeln. Das *Chloroplatinat* fällt aus salzsaurer Flüssigk
hellgelber, unlöslicher Niederschlag aus. Mit salpetrig
Natrium giebt die salzsaure Lösung der Base keine F
Salpetersäure erzeugt keine Rothfärbung, ebensowenig
chlorid eine Braunfärbung. — Um *Oxal-o-toluid*, $C_{16}H_{16}N_2$
gewinnen, erhitzt man o-Toluidin (20 g) mit Oxalsäureäthy
(13,6 g), gießt in verdünnte Salzsäure, wäscht den Nieder
und krystallisirt ihn aus heißem Alkohol um. Die sich ergel
weißen Schuppen schmelzen bei 188 bis 190°. Der Körper
in seinen Eigenschaften völlig dem Oxalanilide. — Zur
stellung der *Oxal-o-toluidsäure*, $C_9H_9NO_3$, wird äthyloxal
Kalium (30 g) mit o-Toluidin (25 ccm) auf 180 bis 190°
bis die Reaction aufhört und die Masse wieder fest geword
Man löst sodann in Wasser, fällt das Filtrat mit Schwefe
und krystallisirt die krystallinisch ausfallende Säure zwe
dreimal aus heißem Wasser um. Die sich ergebenden
farblosen Nadeln enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Die
löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, zi
leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform, nic
Petroleumäther. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 1
137° unter Zersetzung, zersetzt sich aber schon bei län
Erhitzen auf 100 bis 110°. Die wasserfreie Säure hat
festen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen der Säure über
Feuer destillirt o-Toluidin über. Letzteres scheidet sich
beim Erhitzen der Lösung in concentrirter Kalilauge aus.
centrirte Schwefelsäure nimmt die Oxal-o-toluidsäure in der
auf und läßt beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd
weichen. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist
Die wässerige Lösung der Säure giebt mit vielen Metall
Niederschläge. Das *Kaliumsalz* erscheint aus verdünntem A
in feinen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen N
Seine wässerige Lösung giebt mit Baryum- und Calcium
weiße, mit Eisenoxydsalzen gelbe, mit Kupfersalzen weiße
grüne Niederschläge. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_8NO_3)_2Ca$, wir
der Lösung der freien Säure in farblosen, schwer lös
Nadeln gewonnen. Das in analoger Weise erhaltene *Barym*

$_9H_8NO_3)_2Ba . H_2O$, stellt farblose, auch in heifsem Wasser schwer sliche Nadeln vor. Das in gleicher Weise gewonnene *Silbersalz*, H_8NO_3Ag, bildet schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Eine Lösung r freien Säure giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief orangebigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederlag. Die so erhaltene Lösung wird beim Erwärmen tief hbraun und giebt starken Chinongeruch. Kupfersulfat erzeugt der Lösung der Säure eine bläulichweifse, essigsaures Kupfer e gelbgrüne Fällung. Quecksilberchlorid liefert weder mit der ure, noch auch mit ihrem Kaliumsalze einen Niederschlag. aus dieser Säure *Indol* zu gewinnen, unterwirft man am ten das Baryumsalz der trockenen Destillation. Beim Behandeln theilweise erstarrten Destillates mit Aether bleibt *Di-o-lharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2O$ vom Schmelzpunkt 247 bis 248° [1]) zurück. ätherische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausschüttelt, erstere sodann verdunstet und das hinterbleibende Oel Benzollösung mit Pikrinsäure versetzt. Beim Hinzufügen von roleumäther schied sich die *Pikrinsäureverbindung* des Indols dunkelrothen Nadeln ab. Beim Umkrystallisiren der letzteren wenig heifsem Benzol hinterblieb in beträchtlicher Menge e noch näher zu untersuchende, gelbe, aus Alkohol in schönen smen krystallisirende *Verbindung*. Aus der Pikrinsäureverdung des Indols wurde letzteres durch Uebergiefsen mit moniak, Destilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren der dem Destillate sich abscheidenden farblosen Blätter aus sser rein erhalten (Schmelzpunkt 51 bis 52°).

Nach A. Pictet [2]) ist das von Etard [3]) aus *Benzyliden-o-idin* beim Durchleiten durch glühende Röhren erhaltene *hylphenanthridin*, $C_{14}H_{11}N$, ein *Phenylindol*, und zwar das Derivat, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(C_6H_5)$. Das *α-Phenylindol* t sich auch in folgender Weise darstellen. Das nach der hode von Gräbe und Bungener [4]) in fast theoretischer

---

[1]) JB. f. 1879, 349, 351. — [2]) Ber. 1886, 1063. — [3]) JB. f. 1882, 534. — [4]) B. f. 1879, 561.

Ausbeute zu gewinnende *Desoxybenzoïn* wird unter Kühlung
Eis in vier Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, die Flüssi
in Wasser gegossen, der ölige Niederschlag mit Aether ausgez
welcher ein weifses, noch zu untersuchendes *Pulver* ung
läfst, die Aetherlösung verdunstet, das resultirende, gröf
theils aus *o-Mononitrodesoxybenzoïn*, $C_6H_4(NO_2)CH_2$–CO–(
bestehende Oel mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt, nach
lösen der Reaction das Ganze mit Aether extrahirt, die Ae
lösung zunächst mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann
destillirt. Dabei hinterblieb das α-Phenylindol, welches aus
unbeständigen *o-Monoamidodesoxybenzoïn*, $C_6H_4(NH_2)CH_2$-
–C_6H_5, durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen war.
Acetylderivat des α-Phenylindols liefs sich seither nicht erha
— Um das α-Phenylindol aus *Benzyliden-o-toluidin* (Si
punkt 316,5°, Thermometer ganz im Dampf, 723 mm Druck
gewinnen, leitet man letzteres durch eine schwach rothglüh
Glasröhre und destillirt das Product fractionirt. Zuerst g
Toluol und Benzonitril über, dann folgt eine aus Alkoh
Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisirende *Verbindun*
geringer Menge und schliefslich steigt das Thermometer
über 300° hinaus. Alles jetzt Destillirende wird in siede
Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem das α-Phenylindol (30
der theoretischen Menge) in farblosen Blättchen krystallisir
der Mutterlauge hinterbleibt ein noch nicht untersuchtes O
Benzyliden-p-toluidin, welches bei 326° siedet (Thermo
ganz im Dampf, 723 mm Druck) liefert bei gleicher Behan
kein dem Phenylindol entsprechendes Derivat. — Das α-Ph
indol krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Schwefelko
stoff in farblosen, bei 187° schmelzenden, oberhalb 360° sied
und leicht sublimirenden Blättchen. Es verflüchtigt sich s
mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in heifsem, kau
kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol
Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Schwefelkohle
Sein Geruch erinnert an den des Indols, ist aber aromati
Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuc
Fichtenspan intensiv violett. Das *Pikrat* ist roth, unbest

Das α-Phenylindol löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth. Alkalilaugen nehmen es nicht auf und schmelzendes Kaliumhydrat greift es nicht an. Mit Jodäthyl verbindet es sich bei 100° nicht. Es hat sehr schwach basischen Charakter und löst sich daher nicht in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man ein *Chloroplatinat* in kleinen, hochrothen Nadeln, welche Wasser oder Alkohol sofort zersetzen. Bei der Reduction des α-Phenylindols mit Zinn und Salzsäure entsteht eine flüssige *Dihydroverbindung*, die mit Wasserdampf leicht übergeht, eine ziegelrothe Fichtenspan-Reaction giebt, sich leicht in Mineralsäuren löst und ein *Nitrosoderivat* liefert. Das *Chloroplatinat* bildet breite, gelbrothe, in Alkohol unlösliche, wasserfreie, bei 191° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das *α-Phenylindol* widersteht sehr der Oxydation durch Chromsäure und Eisessig, Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure, selbst bei tagelangem Kochen. — Auch *Acet-o-toluidin* liefert beim Leiten durch glühende Röhren *Indolderivate*.

S. Hegel[1]) besprach einige *Indolderivate*. Er hat, in Fortsetzung der Versuche von E. Fischer und Hefs[2]) über die Zersetzung der *Verbindungen secundärer aromatischer Hydrazine* mit der *Brenztraubensäure* bei der Behandlung mit Säuren in Ammoniak und *alkylirte Indolcarbonsäuren*, diese Reaction bei den *Methyl-* und *Aethylderivaten* des *o-* und *p-Tolylhydrazins* untersucht. In allen Fällen entstanden die entsprechenden Indolkörper. Es scheint somit der Vorgang bei allen einfacheren aromatischen Hydrazinen der gleiche zu sein, wenn noch ein zur Stickstoffgruppe in o-Position befindliches Wasserstoffatom des Benzols vorhanden ist. Hegel nennt die neuen Körper der Kürze wegen *Tolindole*. — Um *Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, darzustellen, wurde *Methyl-p-tolylhydrazin* durch Reduction von *Methyl-p-tolylnitrosoamin*[3]) bereitet.

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 214. — [2]) JB. f. 1884, 888 ff. — [3]) JB. f. 1878, 470.

Die Rohbase brachte Er in kalter, schwach salzsaurer Lösu
mit der berechneten Menge Brenztraubensäure zusammen.
schied sich langsam ein bräunlicher, krystallinischer Niederschl
ab, der aus Ligroïn oder Aether in gelben Prismen erschein
Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chlor
form und heifsem Ligroïn. Er schmilzt bei 83,5° unter Zer
setzung. — *Methyl-p-tolindolcarbonsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$, ergiebt sich
wenn man die Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit
20 Thln. 10 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt
Zunächst löst sich unter Rothfärbung Alles auf und bald darauf
scheidet sich die neue Substanz ab. Man löst sie in verdünnter
Natronlauge, kocht mit Thierkohle und fällt das erkaltete Filtrat
mit Salzsäure. Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Ver-
bindung bildet weifse, bei 221° unter Zersetzung schmelzende,
schwer in Aether, leichter in heifsem Benzol, Chloroform und
Eisessig, nicht in Ligroïn löslichen Nadeln. Aus der Lösung in
Natronlauge fällt ein Ueberschufs der letzteren das *Natriumsalz*
als schwer löslichen Niederschlag. — *Methyl-p-tolindol* entsteht
bei längerem Erhitzen der vorigen Substanz auf 220 bis 230°
unter Kohlensäureabgabe. Das rückständige braune Oel liefert
durch Destillation mit Dampf, Extrahiren mit Aether, Trocknen
und abermaliges Destilliren ein hauptsächlich bei 242 bis 245°
übergehendes Product. Dieses giebt mit Pikrinsäure in ätherischer
Flüssigkeit ein schön krystallisirtes Product. Rauchende Salpeter-
säure erzeugt zunächst eine Rothfärbung, dann eine rothe Fäl-
lung. Spuren der Verbindung färben einen mit Salzsäure be-
feuchteten Fichtenspan roth. Alkohol, Aether und Benzol
nehmen den Körper leicht auf. — *Methylpseudotolisatin*, $C_{10}H_9NO_2$,
wird in folgender Weise gewonnen. Versetzt man die möglichst
neutrale Lösung der *Methyl-p-tolindolcarbonsäure* in Natronlauge
mit unterchlorigsaurem Natrium, so scheidet sich ein gelbes
krystallinisches Chlorderivat ab. Dieses krystallisirt aus Alkohol
in Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Schon kochendes Wasser
verwandelt das Chlorid theilweise in Methylpseudotolisatin, welches
sich beim Erkalten in rothen, bei 148° schmelzenden Nadeln
ausscheidet. — Um *Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*

$_{16}N_2O_2$, darzustellen, wurde p-Toluidin durch Erhitzen mit
thyl im Rohre äthylirt, das Aethylderivat in das *Nitroso-*
und dieses in *Aethyl-p-tolylhydrazin* verwandelt. Die Roh-
löst man in möglichst schwacher Salzsäure und fügt in der
die berechnete Menge Brenztraubensäure hinzu. Es scheidet
dann die Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure bei kurzem
n als bald erstarrendes Oel ab, welches aus Ligroïn oder
r in feinen, büschelförmig vereinten Nadeln krystallisirt,
leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, heifsem Ligroïn
Schwefelkohlenstoff löst. — *Aethyl-p-tolindolcarbonsäure*,
$_{13}NO_2$, läfst sich am besten erhalten, wenn man Aethyl-
ylhydrazinbrenztraubensäure mit Phosphorsäure zersetzt.
äure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform,
sig und Alkalien, nicht in Ligroïn. Sie schmilzt bei 202°. —
l-p-tolindol, $C_{11}H_{13}N$, erhält man durch längeres Erhitzen
origen Säure, etwas über ihren Schmelzpunkt. Das ölige,
Wasserdampf flüchtige und in Aether lösliche Product
bei 253 bis 255°. Die Dämpfe oder eine Lösung der
ndung färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan
troth. — Um *Aethylpseudo-p-tolisatin*, $C_{11}H_{11}NO_2$, zu
en, giefst man eine schwach alkalische Lösung von *Aethyl-*
ndolcarbonsäure in eine frisch bereitete Lösung von unter-
gsaurem Natrium, kocht den ausfallenden schweren Nieder-
längere Zeit mit Wasser und läfst das Filtrat erkalten.
krystallisirt der Körper in langen, dunkelrothen, bei 109°
lzenden Nadeln aus. — Duisberg[1]) hatte den Schmelz-
derselben Verbindung (*Aethyl-p-methylpseudoïsatin*) zu
bis 110° angegeben. — *Methyl-o-tolindolcarbonsäure*,
NO_2, wird erhalten, wenn man das aus *Methyl-o-tolyl-*
amin[2]) zu gewinnende *Methylo-tolylhydrazin* in schwach
Lösung mit der berechneten Menge Brenztraubensäure
zt. Das ausfallende gelbe Oel (*Methyl-o-tolylhydrazin-*
raubensäure?), welches nicht erstarren wollte, wurde
dem Waschen mit 20 Thln. Phosphorsäurelösung vom

JB. f. 1885, 1151. — [2]) JB. f. 1878, 469.

specifischen Gewicht 1,17 auf dem Wasserbade erwärmt. nach kurzer Zeit sich abscheidende Methyl-o-tolindolca säure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol be bis 210°. Die Eigenschaften entsprechen ziemlich denje der p-Verbindung; nur löst sich das o-Derivat auch i Kälte äufserst leicht in Alkohol. Aus Benzol erschein o-Verbindung in feinen weifsen Nadeln, die sich in viel h Ligroïn lösen. Beim Erhitzen der Säure über den Scl punkt hinaus entweicht Kohlensäure und es entsteht I *o-tolindol*, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und d nach Indol riecht. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fi span färbt der Körper violettroth. In ätherischer Lösung e Pikrinsäure und in wässeriger Lösung salpetrige Säu charakteristischen Reactionen des Indols. — *Methylpse tolisatin*, $C_{10}H_9NO_2$, wird durch Eintragen einer schwacl lischen Lösung der Methyl-o-tolindolcarbonsäure in ein Lösung von überschüssigem unterchlorigsaurem Natrium, l des ausfallenden — aus Ligroïn in Blättchen vom Schmel 152° erscheinenden, in Alkohol, Aether und Benzol leic lichen — gechlorten Productes mit Wasser, Eindampfe Erkaltenlassen in ziegelrothen, bei 157° schmelzenden Nad halten. Der Körper giebt die Reactionen der schon beschri Isatine.

E. Fischer[1]) untersuchte das Verhalten der *Indol* zwar zunächst dasjenige der drei *Methylindole*[2]), gegen *Al Säureanhydride* und *Diazokörper*. Am leichtesten reagirte *ketol* (*Pr 2-Methylindol*), weniger leicht das flüssige, be siedende *Pr 1n-Methylindol*[3]), noch schwerer und zum T anderer Richtung *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*). — Beim E von 1 Thl. *Benzaldehyd* mit 2 Thln. *Methylketol* auf dem W bade entsteht eine röthliche Krystallmasse, welche nacl Auskochen mit Alkohol aus Aceton sehr schön krystallisir nunmehr farblose Verbindung hat die Zusammensetzung C₂H

---

[1]) Ber. 1886, 2988. — [2]) Vgl. E. Fischer, diesen JB. S. 1
[3]) JB. f. 1884, 889, 893.

$_9H_8N)_2$. Sie entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute, unter
tritt von Wasser. Mit *Paraldehyd* verläuft die Reaction in
enwart von sehr wenig Chlorzink in ähnlicher Weise. Das
duct liefs sich aus Alkohol oder Aceton leicht krystallisirt
lten. *Pr 1n-Methylindol* reagirt mit *Benzaldehyd* bei 100°
langsam. In Gegenwart von wenig Chlorzink erstarrt da-
n nach 1/2 bis 3/4 Stunden das Ganze zu einer rothen Kry-
masse. Die *Verbindung* krystallisirt sehr schön aus Aceton,
ilzt bei 197° und ist isomer mit der Substanz aus Methyl-
l. *Skatol* und *Benzaldehyd* vereinigen sich in Gegenwart von
rzink erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade zu
n harzigen Producte. Aus der Lösung des letzteren in
g heifsem Alkohol scheiden sich in der Kälte farblose,
ne Krystalle aus, die viel leichter als die seither beschrie-
n Substanzen löslich sind und bei niedrigerer Temperatur
elzen. Fischer hält dafür, dafs bei der Reaction der
en zuerst angeführten Methylindole mit Benzaldehyd das
serstoffatom Pr-3 ersetzt werde. Danach würde das *Benzyl-*
nethylketol (aus Methylketol) die Constitution $C_6H_5CH=$
$=C(CH_3)NH-C_6H_4]_2$ besitzen. — Die auf dem Wasserbade
ltene Schmelze aus gleichen Theilen *Phtalsäureanhydrid* und
ylketol erstarrt nach Zusatz von wenig Chlorzink in 1/2 bis
tunden zu einer rothen Krystallmasse. Das mit Wasser aus-
chte und aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Product,
$NC_8H_4O_3$, entwickelt etwas oberhalb 200° Kohlensäure und
t eine tiefrothe Flüssigkeit. Der Körper löst sich leicht in
lien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. *Pr 1n-Methyl-*
giebt mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink
Wasserbadwärme eine krystallisirte *Verbindung*, welche in
lien unlöslich ist. — Die von Jackson[1]) angegebene Formel
$=[-CH=C(CH_3)-N(COCH_3)-]$ für das von Ihm aus Methyl-
mit *Acetanhydrid* und essigsaurem Natrium gewonnene
lmethylketol erscheint nach Fischer unwahrscheinlich. Eine
innte alkoholische Lösung des Körpers giebt durch Er-

[1]) JB. f. 1881, 500.

wärmen mit *salzsaurem Phenylhydrazin* und essigsaurem
auf dem Wasserbade ein Oel, aus welchem sich leicht ei
krystallisirende *Verbindung*, $C_{17}H_{17}N_3$, gewinnen liefs.
entsteht aus je 1 Mol. des Acetylderivates und des H
unter Austritt von Wasser. Da Säureamide sich unter
Verhältnissen nicht mit Phenylhydrazin verbinden, so
jene Reaction dafür, dafs im Methylketol die Acetylgr
den Kohlenstoff, und zwar wahrscheinlich in der Stelle P
so dafs jenes *Acetylmethylketol* die Formel $C_6H_4=[-C(C$
$C(CH_3)-NH-]$ haben würde. Das *Pr 1n-Methylindol* li
mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und we
zink auf dem Wasserbade eine dem Acetylmethylketol s
liche *Acetylverbindung*, in welcher das Acetyl an K
gelagert sein mufs. Das Gleiche dürfte für das *A*
von Baeyer[1]) gelten. — *Methylketol* reagirt mit *Dia*
chlorid in Gegenwart von essigsauren Salzen und in
alkoholischer Lösung leicht. Es entsteht *Methylketol*
$C_6H_5N=NC_9H_8N$, welches in gelben, bei 115 bis 116
zenden Nadeln krystallisirt. Bei der Reduction desse
Zinn und Salzsäure entsteht neben Anilin das leicht
sirende *Amidomethylketol*, dessen *Chlorhydrat* schwer lö

E. Fischer[2]) hat eine allgemeine, bequeme und
Methode zur Darstellung von *Indolderivaten* aufgefun
welcher die Verbindungen *primärer* und *secundärer aro*
Hydrazine mit allen gesättigten *Ketonen* und *Ketonsä*
neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalt
mit allen *Aldehyden*, welche neben der Aldehydgruppe
thylen enthalten, als Ausgangsmaterialien dienen kön
Reaction verläuft immer im gleichen Sinne. Das äufse
stoffatom der Hydrazingruppe tritt als Ammoniak aus, d
Stickstoffatom verbindet sich mit dem Kohlenstoff der
lichen Carbonyl- oder Aldehydgruppe und die benachb
thyl- oder Methylengruppe greift in den Benzolkern ei
lieferte *Acetonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3)_2$, [3]) beim

---

[1]) JB. f. 1879, 474. — [2]) Ber. 1886, 1563. — [3]) JB. f. 1883, 8

Chlorzink (5 Thln.) auf 180°, sowie nachfolgendem Destilliren Wasserdampf *Methylketol*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(CH_3)$ (*Pr 2-ylindol*), in einer Ausbeute von mehr als 60 Proc. der theoretin. — *Methyläthylketonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3, C_2H_5)$, [1]) rt unter ähnlichen Umständen das bei 106° schmelzende , 3-*Dimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, [1]) welches bekannte Fichtenspanreaction nicht zeigt. Mit salpetriger e giebt der Körper glatt das *Nitrosoamin*, $C_6H_4=[-(CCH_3)=,$ $NO)-]\equiv C(CH_3)$, welches durch Reduction mit Zinnchlorür in Dimethylindol zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen des yläthylketonphenylhydrazins mit Chlorzink entsteht ferner ein zweites *Indolderivat*, das die Fichtenspanreaction (roth) und wahrscheinlich das dem Methylketol (Pr 2-Methylindol) rechende *Pr 2-Aethylindol* vorstellt. — Aus *Methylpropylketonylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3)C_3H_7$ [1]), resultirt das flüssige, rsetzt destillirende *Pr 2, 3-Methyläthylindol*, $C_6H_4=[-C(C_2H_5)=,$ $-]\equiv C(CH_3)$ [1]), dessen *Nitrosoamin* ölig ist. — Das *Pr 1_n-2-thylindol*, $C_6H_4=[-CH=,N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$, vom Schmelzt 56° und das *Pr 1_n-2-Methylphenylindol*, $C_6H_4=[-CH=,$ $CH_3)-]\equiv C(C_6H_5)$, vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, entstehen *Acetonmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(CH_3)-N=C(CH_3)_2$, resp. *Acetophenonmethylphenylhydrazin*. Beide Indole [2]) geben sehr ig die Fichtenspanreaction. — Aus *Acetophenonphenylhydra-* resultirt in nahezu theoretischer Ausbeute das bei 186° elzende *α-Phenylindol*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(C_6H_5)$ (*Pr 2-ylindol*), von Pictet [4]). — *Pr 2, 3-Diphenylindol*, $C_6H_4=$ $C_6H_5)=,-NH-]\equiv C(C_6H_5)$ [5]), entsteht zufolge A. Schlieper [5]) leicht aus *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* [6]) nach obiger Meoder durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salz-. Dasselbe schmilzt bei 122 bis 123°, destillirt unzersetzt, eruchlos und giebt die Fichtenspanreaction nicht. — *Propyphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=CH-CH_2-CH_3$ [7]), welches sehr

---

Dieser JB. S. 1141. — [2]) Dieser JB. S. 1147 (Degen, Indole aus lphenylhydrazin). — [3]) JB. f. 1883, 803. — [4]) Dieser JB. S. 1126. — er JB. S. 1143 f. — [6]) Daselbst 1142. — [7]) Daselbst 1143 f.

leicht aus *Phenylhydrazin* und *Propylaldehyd* gewonnen
ergiebt beim Vermischen mit Chlorzink, schon ohne äußer
fuhr von Wärme, eine lebhafte, rasch verlaufende Reactio
welcher *Skatol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv CH$ (*Pr 3-Methylin*
entsteht. Die Ausbeute beträgt etwa ein Drittel vom Ge
des Hydrazinderivates. — Nach Wenzig wird das Skatol
nascirenden Wasserstoff ebenso leicht wie Methylketol i
Dihydroverbindung, $C_6H_4=[-CH(CH_3)-,-NH-]=CH_2$, verwa
welche bei 226 bis 227° siedet. Das *Chlorhydrat*, $(C_9H_9N)_2$
des Skatols krystallisirt und löst sich leicht in Alkohol, nic
Wasser und Aether. Mit Brom giebt das Skatol krystalli
Bromsubstitutionsproducte und mit salpetriger Säure ein ge
liches *Nitrosoamin*, das in niedriger Temperatur erstarrt
bei der Reduction wieder Skatol liefert. Ganz reines S
schmilzt bei 95° (uncorr.) und riecht stark nach Fäces. — *I*
loge des Skatols lassen sich aus den *Hydrazinderivaten* des
aldehyds und des *Oenanthols* gewinnen. — Die *ungesättigten*
hyde zeigen ein verschiedenartiges Verhalten. So giebt *Ac*
mit *Phenylhydrazin* unter heftiger Reaction ein zunächst
Product, aus welchem sich in schönen Krystallen die *Verbin*
$C_6H_5-N_2H(C_3H_4)$ gewinnen läßt. — Nach Fischer und Kno
nagel ist der Körper, welcher in der Chlorzinkschmelze
Indolderivat giebt, wahrscheinlich in der folgenden Weise
stituirt: $\underbrace{C_6H_5N-CH_2-CH_2-CH=N}$. Ein Homologes dieses
leïnderivates entsteht aus Phenylhydrazin und *Mesityloxyd*.
Körper sind unzersetzt flüchtige Basen. — *Indol* läßt sich
aus *Aethylidenphenylhydrazin* [2]), wohl aber in kleiner Meng
Phenylhydrazinbrenztraubensäure [3]) mit Hülfe von Chlorzink
195 bis 200°) erhalten. Der *Methyl-* oder der *Aethyläther*
Säure liefern bei gleicher Behandlung glatt die *Aether* der
Indolcarbonsäure, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(CO_2H)$. Die le
Säure krystallisirt in feinen, langen Nadeln. Sie löst sich
lich schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und A

---

[1]) Dieser JB. S. 1144. — [2]) JB. f. 1876, 732; f. 1883, 805. — [3])
1883, 804.

schmilzt gegen 200° unter schwacher Zersetzung in Indol Kohlensäure, indem sie theilweise sublimirt. — Die *Phenylazinlävulinsäure*, $C_6H_5-N_2H=C(CH_3)CH_2-CH_2-CO_2H$ [1]), entsehr leicht beim Zusammenbringen der Componenten in saurer Lösung. Sie schmilzt bei 108°, wird durch Mineraln leicht in ihre Componenten gespalten und verwandelt sich Erhitzen auf 170° glatt in das *Anhydrid*, $C_{11}H_{12}N_2O$, welbei 107° schmilzt, unzersetzt destillirt und wahrscheinlich Ring $C_6H_5-N-C-C-C-C-N$ enthält. Wird jene Säure mit zink auf 135 bis 140° längere Zeit erhitzt, so entsteht 3-*Methylindolessigsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_2COOH)=,-NH-]$ H_3), welche beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zuleibt. Die aus Eisessig umkrystallisirte Säure schmilzt Zersetzung bei 195 bis 200°, wobei Kohlensäure und das bei 106° schmelzende *Pr 2, 3-Dimethylindol* entstehen. — *lphenylhydrazinlävulinsäure-Aethyläther* [2]) liefert beim Schmelit Chlorzink den Aether der *Pr 1$_n$, 2, 3-Dimethylindolessig-* $C_6H_4=[-C(CH_2CO_2H)=,-N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ [2]). Die freie Säure zt bei 186° und zerfällt in höherer Temperatur in Kohlenund *Pr 1$_n$, 2, 3-Trimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(CH_3)-]$ H_3) [2]). Letzteres ist flüssig, destillirt unzersetzt und giebt ichtenspanreaction nicht. — Degen [3]) erhielt aus *Methylhydrazinacetessigäther* durch Erhitzen mit Chlorzink den der *Pr-1$_n$, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure*, $C_6H_4=[-C(CO_2H)=,$ $H_3)-]\equiv C(CH_3)$. Die freie Säure schmilzt bei 200°, indem Kohlensäure und das bei 56° schmelzende *Pr 1$_n$, 2-Dimelol* [3]) zerfällt. — Die Darstellung von *Indolderivaten* aus erbindungen des *Acetessigäthers* mit *primären Hydrazinen* schwerer. Versetzt man das ölige, directe Reactionst aus Acetessigäther und *Phenylhydrazin* (*Phenylhydrazinigäther*) [4]) sofort mit Chlorzink und erhitzt auf 135 bis 140°, stehen Indolderivate in kleiner Menge. Analog verhalten

---

[1]) E. Fischer, JB. f. 1883, 805. — [2]) Siehe Degen, diesen JB. S. 1147 aus Methylphenylhydrazin). — [3]) Daselbst S. 1147 f. — [4]) JB. f. 74.

sich die Producte aus Acetessigäther mit den *Homolog* Phenylhydrazins, der *Hydrazinbenzoësäuren* und der *Hy sulfosäuren*. Auch in der Naphtalinreihe ist die Reaction anwendbar. Die schön krystallisirende Verbindung des *β-tylhydrazins* mit *Aceton* (*Aceton-β-naphtylhydrazin*)[1] liefert Erhitzen mit Chlorzink auf 180° ein öliges Product, welch Vacuum unzersetzt destillirt, den Fichtenspan intensiv blau färbt und ein dunkelrothes *Pikrat* giebt. Es scheint ein vorzuliegen.

Derselbe[2]) berichtete ausführlicher[3]) über die Syn von *Indolderivaten*. Nachzutragen ist Folgendes: Aus den bindungen der *Hydrazine* mit *Ketonen*, welche neben dem bonyl zugleich Methyl und Methylen enthalten, können Erhitzen mit Chlorzink zwei isomere *Indolderivate* entstehen giebt *Methyläthylketonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H{=}C(CH_3)C$ das *Pr 2-Aethylindol*, $C_6H_4{=}[-CH{=},-NH-]{\equiv}C-C_2H_5$, neben *P Dimethylindol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-NH-]{\equiv}C(CH_3)$[5]), letzter überwiegender Menge. — Aus den Verbindungen des *Ac hyds* mit den *Hydrazinen* der *Benzolreihe* ließen sich seither *Indole* gewinnen. Dagegen giebt *Acetaldehyd-β-naphtylhy* (*Aethyliden-β-naphtylhydrazin*)[6]) in kleiner Menge ein *indol*. Glatter verläuft die Synthese bei den Verbindunge kohlenstoffreicheren *Aldehyde* mit *Hydrazinen*. So ergeben *pylidenphenylhydrazin*[7]), $C_6H_5N_2H{=}CH-CH_2-CH_3$ (siehe Abhandlung), *Phenyläthylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H{=}$ $CH_2C_6H_5$, und *Propylidenmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2(CH$ $-CH_2-CH_3$[8]), beziehungsweise *Skatol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-$ ${\equiv}CH$, *Pr 3-Phenylindol*, $C_6H_4{=}[-C(C_6H_5){=},-NH-]{\equiv}CH$, und *3-Dimethylindol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-N(CH_3)-]{\equiv}CH$), stets Ammoniak. — Von den Verbindungen der Ketonsäuren (*traubensäure*, *Lävulinsäure* und *Acetessigäther*) mit den secu

---

[1]) Schlieper, dieser JB. S. 1156 f. — [2]) Ann. Chem. 236, [3]) JB. f. 1884, 888; dieser JB., vorstehende Abhandlung. — [4]) F dieser JB. S. 1140 f. — [5]) Daselbst 1140. — [6]) Dieser JB. S. 1 [7]) Fischer, dieser JB. S. 1143. — [8]) Degen, dieser JB. S. 1152.

razinen liefert diejenige[1]) der ersteren Säure mit *Methylylhydrazin* schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnten eralsäuren *Pr 1$_n$, 2-Methylindolcarbonsäure*[1]). Um aus den bindungen der *Brenztraubensäure* mit *primären Hydrazinen lderivate* zu erhalten, mufs man die Aether der ersteren mit Hydrazinen verbinden und die Producte mit Chlorzink ern. Die zunächst entstehenden Aether der Indolcarbonsäuren en schon durch die Hitze theilweise verseift. Manchmal ert die Carbonsäure auch noch gleichzeitig Kohlensäure. So t *β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther*[2]) in der Chlorchmelze in überwiegender Menge freies *β-Naphtindol*[2]). — frisch bereiteter *Phenylhydrazinacetessigäther*[3]) mit Chlorrasch auf 135 bis 140° erhitzt, so entsteht vorwiegend Oxyylchinizin[3]). Nebenher treten aber auch *Indolderivate* auf. Verbindungen des Acetessigäthers mit den *secundären Hydra-* werden mit Hülfe von Chlorzink leicht in Indolderivate ndelt (siehe die vorige Abhandlung). — Bei der Darstellung Indolderivaten mit Hülfe von Chlorzink aus Verbindungen Hydrazine müssen die Mengenverhältnisse der Reagentien, emperatur und die Zeitdauer bei dem Erhitzen, je nach den nen Fällen, in der mannigfachsten Weise variirt werden. man von den Verbindungen der gewöhnlichen *Ketone* mit *Hydrazinen* aus, so kann man auch Mineralsäuren statt des zinks als Ammoniak entziehendes Mittel anwenden. So giebt *ybenzoïnphenylhydrazin* beim Erwärmen mit alkoholischer ure ganz glatt *Pr 2, 3-Diphenylindol* (siehe die vorige Abung). Ferner entsteht durch Erwärmen von *Acetonphenylzin* mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° oder durch en jenes Hydrazides mit gasförmiger Salzsäure und rasches en *Methylketol*. Auch durch andere Metallchloride kann inkchlorid ersetzt werden, am besten durch Zinnchlorür. eilhaft ist diese Abänderung indessen nicht. — Fischer hnet den stickstoffhaltigen Ring des *Indols*, welcher ein

---

JB. f. 1884 889. — [2]) Dieser JB. S. 1158 (Schlieper). — [3]) JB. f. 74.

Pyrrolring ist, mit *Pr.* Die Zählung der Glieder
im Pyrrolringe mit dem Stickstoff, im Benzolringe
entsprechenden Kohlenstoffatome. Der Zahl für die
des Stickstoffs setzt man ein *n* bei. Folgende Nam
Formeln illustriren diese Vorschläge: *Pr 1ₙ-Methylindol*
$=[-CH=, -N(CH_3)-]\equiv CH$, *Pr 2-Methylindol* $= C_6H_4=$
$-NH-]\equiv C(CH_3)$, *Pr 1ₙ, 3-Dimethylindol* $= C_6H_4=[-C$
$-N(CH_3)-]\equiv CH$ und *B 3-Methylindol* $= [-NH-CH$
$[-C-CH=CH-C(CH_3)=CH-C-]$. — Die sämmtlichen *Indo*
zeigen unter einander eine gewisse Familienähnlichkeit.
offenbart sich mit der Substitution der Wasserstoffat
Pyrrolringe durch Alkyle oder Carboxyl eine bemerke
Veränderung in gewissen Eigenschaften. Der Fäcalger
Indols findet sich am stärksten beim *Skatol*, ferner in de
und *Dimethylindolen* mit Ausnahme derjenigen, welche das
am Stickstoff enthalten. Letztere Körper riechen ähnl
Methylanilin. Der Eintritt von Phenyl hebt die Flüc
und den Geruch des Indols auf. Auch die *Naphtindole* s
geruchlos, ferner alle *Carbonsäuren* des Indols. Sämmtlich
verbinden sich mit Pikrinsäure. Die *Pikrate* erscheinen
aus heifsem Benzol in feinen, rothen Nadeln und sind
Erkennung und Reinigung der nicht krystallisirenden Ind
geeignet. Alle Indole, mit Ausnahme der *Carbonsäuren*,
durch Zink und Salzsäure in *Hydrobasen* übergeführt, dere
Repräsentant das Hydromethylketol von Jackson[1]) ist.
kannte Fichtenspanreaction des Indols tritt nicht ein
Carbonsäuren und mit denjenigen *Alkylderivaten*, bei
die Wasserstoffatome Pr 2 und Pr 3 gleichzeitig vertreten si
übrigen Indolderivate geben die Reaction, aber mit wech
Schärfe. Ganz sicher gelingt dieselbe bei den Derivate
und *Pr 2* (*Methyl-*, *Aethyl-* oder *Phenylindol*). Ein Unt
zeigt sich hier nur in der Färbung. Die *Methylderivate*
eine kirschrothe, die *phenylirten Indole* und die *Naphtind*
blauviolette Färbung. Bei den Pr 3-Derivaten ist die R

[1]) JB. f. 1881, 501.

sicherer. Reines *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*) färbt den mit con-
trirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht. Wird aber
Fichtenspan zunächst mit einer heifsen, alkoholischen Skatol-
ung benetzt und dann in kalte, starke Salzsäure getaucht, so
d er successive kirschroth und blauviolett. Salpetrige Säure
girt auf die Indolderivate in sehr verschiedener Weise. *Indol*
ert damit in Gegenwart von Salpetersäure das sogenannte
rosoïndolnitrat. Ein ähnliches Product resultirt aus *Pr 1n-*
thylindol. *Pr 2-Methyl-* oder *Pr 2-Phenylindol* verhalten sich
ch völlig abweichend, indem sie mit salpetriger Säure com-
irtere Producte geben, welche keine Nitrosoreaction zeigen.
einfachsten verläuft die Reaction bei den an den Stellen
oder Pr 2, 3 substituirten Indolderivaten, welche einfache
rosoamine liefern. Das *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol* [1]) wird, ob-
ch es im Pyrrolringe alle Wasserstoffatome substituirt enthält,
salpetriger Säure leicht angegriffen. — Derselbe giebt zum
usse eine Zusammenstellung aller seither aus *Hydrazinver-*
ungen dargestellten *Indolderivate*. Das bei 240° siedende,
ige *Monomethylindol* [2]) ist *Pr 1n-Methylindol*, *Methylketol* ist
2-*Methylindol* und *Skatol* ist *Pr 3-Methylindol*. Von den *Di-*
ylindolen schmilzt das *Pr 2, 3*-Derivat bei 106° und siedet bei
, während *Pr 1n, 2-Dimethylindol* bei 56° schmilzt und das
n, 3-Derivat sowie das *Pr 1n, B-3-* [3]) (*Methyl-p-tolindol*) und
Pr 1n-B 1-Dimethylindol [4]) (*Methyl-o-tolindol*) flüssig sind.
Trimethylindol, *Pr 1n, 2, 3*, ist flüssig und giebt ein bei 150°
elzendes *Pikrat*. Dem früher [5]) beschriebenen *Monoäthylindol*
nt die Constitution *Pr 1n* zu. Von den beiden (flüssigen)
yläthylindolen, *Pr 2, 3* und *B 3, Pr 1n* [4]) (*Aethyl-p-tolindol*)
t das erstere bei 291 bis 293°. Von den *Monophenylindolen*
r 1n [6]) flüssig, während *Pr 2-Phenylindol* bei 186° schmilzt.
, *3-Diphenylindol* schmilzt bei 123°, *Pr 1n-Benzylindol* [7]) bei
. Die *Methylindolcarbonsäure* von Fischer und Hefs [8]) ist

Degen, dieser JB. S. 1152. — [2]) JB. f. 1884, 889, 893. — [3]) Dieser
1128. — [4]) Dieser JB. S. 1127 ff. — [5]) JB. f. 1884, 892. — [6]) Daselbst
. — [7]) Antrick, JB. f. 1885, 1146. — [8]) JB. f. 1884, 889.

das *Pr 1n, 2*-Derivat, ebenso wie die *Aethyl-* [1]), *Phenyl-* [2]) und *Benzylindolcarbonsäure* [3]).

E. Fischer[4]) berichtete ferner über *Indole* aus *Phenylhydrazinderivaten.* — Ueber die Darstellung von *Methylketol* (*Pr 2-Methylindol*), $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, mit Hülfe von Chlorzink aus Acetonphenylhydrazin hat Derselbe[5]) bereits berichtet. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_9H_{12}N_2 = C_9H_9N + NH_3$. Das resultirende Methylketol zeigte sämmtliche von Baeyer und Jackson[6]) angegebenen Eigenschaften. Es schmolz bei 60° und siedete unter 750 mm Druck bei 272° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das Methylketol und die ihm analog constituirten Verbindungen sind gegen Oxydationsmittel empfindlicher, als die anderen Indolderivate. Ersteres wird durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. rasch rothbraun gefärbt. Eine Lösung des Methylketols in Eisessig wird durch salpetrigsaures Natrium dunkelroth gefärbt. Auf Zusatz von Wasser fällt danach ein rothbrauner Niederschlag aus. Letzterer ist kein gewöhnliches *Nitrosoderivat*, da er die Liebermann'sche Reaction nicht giebt. Die Substanz wird durch Reduction nicht in Methylketol zurückverwandelt. — Das sowohl durch Erhitzen von *Methylindolessigsäure* als durch Einwirkung von Chlorzink auf das ölige, sich genau wie Acetonphenylhydrazin verhaltende *Methyläthylketonphenylhydrazin* in guter Ausbeute entstehende *Pr 2, 3-Dimethylindol* [7]), $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, erscheint aus Ligroïn in farblosen, glänzenden, bei 106° (uncorr.) schmelzenden Blättchen. Neben dem Dimethylindol entsteht aus Methyläthylketonphenylhydrazin in sehr geringer Menge ein anderer Körper, wahrscheinlich das *Aethylindol*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(C_2H_5)$. Das Pr 2, 3-Dimethylindol siedet unter 750 mm Druck bei 285° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich sehr schwer selbst in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Ligroïn. Aus der Auflösung in Benzol fällt Pikrinsäure das *Pikrat* in dunkelrothen,

---

1) JB. f. 1884, 891. — 2) Daselbst S. 892. — 3) Antrick, JB. f. 1885, 1147. — 4) Ann. Chem. 236, 126. — 5) Dieser JB. S. 1133, 1136. — 6) JB. f. 1880, 590; f. 1881, 500. — 7) Dieser JB. S. 1135, 1136, 1139.

chelförmig gruppirten Nadeln aus. Aus der Lösung in con-trirter Salzsäure wird das Pr 2, 3-Dimethylindol durch Wasser der abgeschieden. Bei längerer Behandlung mit Zink und säure entsteht eine stark basische *Hydroverbindung*. Eine ung des Pr 2, 3-Dimethylindols in Eisessig wird durch Zu- der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium in kalter, entrirter wässeriger Lösung tief gelb gefärbt. Wenig Wasser nunmehr eine gelbe krystallinische Substanz aus, die aus mer alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in schönen en Nadeln abgeschieden wird. Das so gewonnene *Nitroso-2, 3-dimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(NO)-]\equiv C(CH_3)$, nilzt bei 61 bis 62° und zersetzt sich in höherer Temperatur. öst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ssig und Ligroïn. Wasser zersetzt den Körper bei kurzem hen nicht, während concentrirte Salzsäure ihn in gelinder me, unter Erzeugung einer blauvioletten Flüssigkeit, zerstört. der Reduction geht das Nitrosodimethylindol leicht wieder imethylindol über. — Ein Gemisch aus je 1 Mol. *Methyl-ylketon* und *Phenylhydrazin* erwärmt sich von selbst, indem asser abscheidet. Man entfernt letzteres durch kohlensaures um und destillirt das klare Oel fractionirt unter 100 mm k. Das unter diesen Verhältnissen bei 205 bis 208° über-nde *Methylpropylketonphenylhydrazin* ist ein gelbes Oel. r der Einwirkung von 5 Thln. Chlorzink liefert es bei 180° 2, 3-*Methyläthylindol*, $C_6H_4=[-C(C_2H_5)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, hes ein unter 750 mm Druck bei 291 bis 293° (Quecksilber- ganz im Dampf) siedendes Oel vorstellt, das in einer Kälte-hung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Das Product sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und er. Das *Pikrat* erscheint aus heifsem Benzol in dunkel-n, feinen Nadeln. In Eisessiglösung giebt dies Methyläthyl- mit salpetrigsaurem Natrium ein *Nitrosoamin*, welches durch er als dunkelgelbes, nicht erstarrendes Oel gefällt wird. — *Acetophenonphenylhydrazin* [1]) resultirt mit Hülfe von Chlor-

---

[1]) JB. f. 1883, 803.

zink das *Pr 2-Phenylindol* oder *α-Phenylindol* von Pictet[1] (Schmelzpunkt 186°, uncorr.). Fischer bestätigt im Allgemeinen die Angaben Pictet's über die Eigenschaften dieses Phenylindols; nur fand Ersterer, dafs auch das α-Phenylindol leicht oxydirt wird, namentlich sehr energisch durch Chromsäure in warmer Eisessiglösung. Aus der Lösung dieses Phenylindols in Eisessig fällt Natriumnitrit sofort einen schwach gelben, mikrokrystallinischen Niederschlag, der in Eisessig sehr schwer löslich ist und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht zeigt. — Das von Fischer und Hefs[2]) aus *Phenylindolcarbonsäure* gewonnene *Phenylindol* ist das *Pr 1n*-Derivat, $C_6H_4=[-CH=,-N(C_6H_5)-]\equiv CH$. Dasselbe bildet ein rothes krystallisirtes *Pikrat*. Ein drittes Phenylindol — *Pr 3-Phenylindol*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=,-NH-]\equiv CH$ — entsteht sehr leicht aus der Verbindung des *Phenylhydrazins* mit *Phenylacetaldehyd* durch Schmelzen mit Chlorzink. Es krystallisirt sehr schön. — Wenn man 10 Thle. *Desoxybenzoïn* mit 12 Thln. *Phenylhydrazin* 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Reactionsproduct zunächst mit verdünnter Essigsäure wäscht, sodann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so ergiebt sich das *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* in schwach gelblichen, leicht in heifsem Alkohol, in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Letztere oxydiren sich an der Luft, indem sie sich zunächst gelb färben und dann allmählich zu einem rothen Oele zerfliefsen. Durch Schmelzen mit Chlorzink oder noch leichter durch Zusatz von $\frac{1}{5}$ Vol. starker alkoholischer Salzsäure zu der Lösung des Körpers in heifsem Alkohol wird aus dem Desoxybenzoïnphenylhydrazin nach A. Schlieper *Pr 2, 3-Diphenylindol*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=, -NH-]\equiv C(C_6H_5)$, erhalten. Bei der letzteren Darstellungsweise versetzt man die Flüssigkeit nach Aufhören der Reaction mit Wasser, neutralisirt durch Ammoniak, verjagt den Alkohol, krystallisirt den Rückstand aus Benzin (Siedepunkt 70 bis 90°) um und destillirt das getrocknete Product unter 40 mm Druck. Durch Lösen des Destillates in wenig heifsem Benzol und Zusatz

---

[1]) Dieser JB. S. 1126. — [2]) JB. f. 1884, 893.

Ligroïn resultirt das Pr 2, 3-Diphenylindol in schönen farb-
n Krystallen vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Der Körper
t sich in kleinen Mengen auch unter Luftdruck unzersetzt
illiren. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol,
lich schwer in Ligroïn, nicht in Wasser. Die Lösungen
en eine schön blaue Fluorescenz. Das Pr 2, 3-Diphenylindol
geruchlos und färbt nicht den mit Salzsäure befeuchteten
tenspan. Das *Pikrat* scheidet sich aus Benzol in feinen
kelrothen Nadeln aus. Heiſse concentrirte Salzsäure ver-
ert den Körper nicht. Rauchende Salpetersäure greift ihn
leicht an. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit schwach
er Farbe auf. — Das *Aethylidenphenylhydrazin* [1]) wird darge-
t, indem man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit
s mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd unter Ab-
en versetzt, das sich abscheidende Wasser durch kohlensaures
um entfernt, das Filtrat verdampft und den Rückstand unter
indertem Drucke destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer
farblosen Krystallmasse, die unter 750 mm Druck zwischen
und 252° (Quecksilberfaden im Dampf) unter schwacher Zer-
ng siedet. — Um *Propylidenphenylhydrazin* [2]) darzustellen,
Phenylhydrazin (10 Thle.) mit Propylaldehyd (6 Thln.) unter
ihlen langsam versetzt, das sich abscheidende Wasser durch
mcarbonat entfernt und das gewonnene gelbe Oel unter
indertem Druck destillirt. Das Product erstarrt nicht, siedet
r 180 mm Druck bei etwa 205° und hat ähnliche Eigen-
ften wie die vorige Verbindung. Wenn man dieses Hydrazid
1 Thl. gepulvertem Chlorzink mischt, so tritt unter lebhafter
tion *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*), C_6H_4=[–C(CH_3)=,–NH–]≡CH,
Nach Ablauf der ersten Einwirkung wird noch 1 bis 2 Mi-
n auf 180° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und mit
serdampf destillirt. Das übergehende Skatol ist nach ein-
gem Umkrystallisiren aus Ligroïn rein. Der Schmelzpunkt [3])
bei 95° (uncorr.). Der Siedepunkt ergab sich zu 265 bis 266°

[1]) JB. f. 1876, 732; f. 1883, 805. — [2]) Dieser JB. S. 1134. — [3]) JB. f.
934, 1003; f. 1880, 1105; f. 1883, 821.

(Quecksilberfaden ganz im Dampf, unter 755 mm Druck). Das aus Ligroïn krystallisirte, ganz reine Skatol bildete weifse Blättchen von intensivem Fäcalgeruche, der auch der in das Nitrosoamin übergeführten und aus diesem durch Reduction wiedergewonnenen Substanz eigen war. Zur Darstellung des *Nitrosoamins* versetzt man eine Lösung des Skatols in kaltem Eisessig mit salpetrigsaurem Natrium und versetzt die dunkelgelbe Flüssigkeit mit Wasser, worauf das Nitrosoamin als gelbes Oel ausfällt. Dieses ist mit Aether aufzunehmen und die Lösung verdunsten zu lassen. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Er zeigt den Geruch und die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. Zink und verdünnte Säuren führen das letztere in alkoholischer Lösung wieder in Skatol über. — Zur Darstellung des *Phenylhydrazinbrenztraubensäure - Aethyläthers* [1]) wird die Säure mit 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 9 Thln. absolutem Alkohol 3 bis 4 Stunden lang gekocht, sodann mit Wasser versetzt. Der ausfallende Aether schmilzt in reinem Zustande bei 116 bis 117°. Den *Methyläther* erhält man in analoger Weise. Behufs der Ueberführung in *Pr 2-Indolcarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(COOH)$ [2]), erhitzt man 5 g des Aethyläthers mit 5 g trockenem Chlorzink auf 195° und unterbricht das Erhitzen, sobald eine heftige Reaction eintritt. Die schwarze Schmelze enthält neben der freien Säure auch deren Aether. Man zieht sie zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Aether aus, schüttelt den Aetherauszug mit verdünnter Natronlauge aus und fällt die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die freie Indolcarbonsäure als rothe krystallinische Masse ergiebt. Die Menge der Säure betrug 5 bis 6 Proc. des angewandten Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthers. Der *Pr 2-Indolcarbonsäure-Aethyläther* findet sich in obigem, mit Alkali behandelten Aetherauszuge vor. Wenn man letzteren verdampft, sodann bei 40 bis 50 mm Druck destillirt, das erstarrte Destillat mit kaltem Ligroïn auslaugt und den Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystalli-

---

[1]) JB. f. 1883, 804. — [2]) Dieser JB. S. 1135.

, so resultirt der Aether in schönen, fast farblosen, prisma-
hen Krystallen. Durch Kochen desselben mit wenig Alkohol
mäfsig verdünnter Kalilauge während 5 bis 10 Minuten, bis
eine Probe nach Verjagen des Alkohols klar in Wasser
, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren
siedendem Wasser wird die freie Pr 2-Indolcarbonsäure ge-
nen. Letztere beginnt in reinem Zustande bei 196° zusammen-
ntern und schmilzt völlig bei 200 bis 201° unter geringer
etzung. Bei raschem Erhitzen läfst sie sich gröfstentheils
rsetzt destilliren. Heifses Benzol nimmt die Säure ziemlich
er auf und scheidet sie in feinen seideglänzenden Blättchen
er ab. Bei etwa 230° zerfällt dieselbe langsam in Kohlen-
e und *Indol*, welches sich zum grofsen Theile weiter zer-
. Etwas glatter erfolgt die gleiche Zersetzung in Gegenwart
Wasser bei 200°. Die Carbonsäure färbt den Fichtenspan
. Das *Ammoniumsalz* ist in seinen Lösungen in der Siede-
beständig. Die *Alkalisalze* werden durch concentrirte
lilaugen krystallinisch gefällt. Das *Silbersalz* fällt aus
oniakalischer Flüssigkeit als weifser flockiger Niederschlag
Das *Baryumsalz* löst sich ziemlich schwer in heifsem
er und erscheint daraus in feinen Blättchen. In ätherischer
igkeit liefert die Carbonsäure ein *Pikrat* in feinen gold-
n Nadeln. Aus der Lösung der Säure in Eisessig fallen
Zusatz von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 bei einigem
n kleine, gelbe, in Alkali mit tiefrother Farbe lösliche
ln aus. — *Phenylhydrazinlävulinsäure* [1]) wird erhalten, wenn
Phenylhydrazin unter Zusatz von möglichst wenig Essig-
in Wasser löst, die äquivalente Menge Lävulinsäure in
riger Lösung hinzufügt und das sich ausscheidende gelbe,
rasch erstarrende Oel aus kochendem Benzol krystallisirt.
geben sich schöne, prismatische, bei 108° schmelzende Kry-
welche sich in heifsem Wasser reichlich, in Alkohol, Aether,
oform und heifsem Benzol leicht auflösen, und an der Luft
Gelb- und Rothfärbung allmählich zerfliefsen. Alkalien

Derselbe, dieser JB. S. 1135.

scheint aus siedendem Alkohol in schönen, farblosen
löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, l
Hitze in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer dag
Kälte, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in
in kalten Alkalilaugen. Kochende Alkalilösungen
Anhydrid wieder in die Säure über. *Phenylhydrazin*
Aethyläther scheidet sich bei langsamem Zusatze
Lävulinsäureäther zu einer Lösung von 4 Thln. Ph
in 5 Thln. Aether sogleich in Krystallen aus. Die
nahezu die theoretische. Der Aether schmilzt bei 11
durch alkoholische Kalilösung leicht verseift. Bes
der Phenylhydrazinlävulinsäure läfst sich die *Pr 2, 3-*
essigsäure [1]) aus dem obigen Aethyläther der erstere
winnen. Man erhitzt 100 g des Aethers mit 500 g Ch
eine Stunde lang auf 140°, behandelt die Schmelze
und etwas Salzsäure, extrahirt das abgeschiedene
mit Aether, verdunstet diesen Auszug, kocht den Rü
Verseifung noch vorhandenen Methylindolessigsäureä
nuten lang mit 10 procentiger alkoholischer Kalilauge,
Wasserzusatz den Alkohol, löst in Wasser, fällt die
essigsäure durch verdünnte Salzsäure aus und kry
zunächst aus heifsem Eisessig, sodann aus Aceto
letzterem erscheint sie in schönen, flächenreichen
Krystallen. Die Säure löst sich schwer in heifsem

ässerigen Lösung. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen, gen, das *Kupfersalz* einen schmutzig aussehenden Nieder-. Die in Wasser leicht löslichen *Alkalisalze* werden durch oncentrirte Alkalilauge ölig gefällt. Die reine Säure giebt die Fichtenspanreaction. Aus ätherischer Lösung erhält man *krat* in dunkelrothen, feinen Nadeln. Die Lösung der Säure essig wird auf Zusatz von salpetrigsaurem Natrium gelb scheidet darauf mit Wasser ein gelbes, krystallinisches *oderivat* ab, das sehr schön die Liebermann'sche Re- der Nitrosoamine liefert. Beim Erhitzen der Säure auf s 230° entsteht neben Kohlensäure glatt das schon oben Abhandlung) besprochene *Pr 2, 3-Dimethylindol*, $C_6H_4=$ $H_3)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$.

Degen[1]) machte Mittheilungen über *Indole* aus *Methyl-hydrazinderivaten.* — Ein Gemisch von 3 Thln. Methyl-hydrazin und 2 Thln. Aceton trübt sich nach einiger Zeit Abscheidung von Wasser. Wenn die Flüssigkeit alka- Kupferlösung in der Hitze nicht mehr reducirt, so wird lensaurem Kalium getrocknet und unter reducirtem Druck rt. Das *Acetonmethylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N_2$, siedet unter Druck bei 182° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), unter ck bei 215 bis 216° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) hwacher Zersetzung. Das angenehm riechende, gelbliche t sich in Wasser, namentlich in der Hitze, merklich auf rd durch concentrirte Alkalilauge wieder abgeschieden. l, Aether und Ligroïn nehmen die Verbindung leicht auf, verdünnte Mineralsäuren, letztere aber namentlich in der unter partieller Zersetzung. Die Verbindung reducirt in irme ammoniakalische Silberlösung. Die Fichtenspan- tritt nicht ein. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in Nadeln. Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des Aceton-henylhydrazins (1 Thl.) mit gepulvertem, trockenem k (5 Thln.) auf 130° entsteht *Pr 1n, 2-Dimethylindol*, $-CH=,-N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$, welches durch Versetzen der

[1]) n. Chem. **236**, 151.

Schmelze mit heifsem Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure u. Destilliren mit Wasserdampf als schwach gelbes, rasch erstarrend Oel resultirt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. vom Gewich des Acetonmethylphenylhydrazins. Die aus heifsem Ligr gewonnenen feinen, weifsen Nadeln des Pr 1 n, 2-Dimethylind schmelzen bei 56°, destilliren unzersetzt und lösen sich leicht i Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Ligroïn, sehr schwer i heifsem Wasser, leicht und auch in der Hitze unverändert i concentrirter Salzsäure. Kalte concentrirte Salpetersäure lö dies Dimethylindol unzersetzt auf. Beim Erwärmen wird dageg die Lösung dunkel und scheidet dann beim Abkühlen eine neu *Substanz* in feinen Nadeln aus. Salpetrige Säure erzeugt mi dem Dimethylindol ein dunkelbraunes, complicirteres Produc Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung werde auch in der Wärme davon nicht verändert. Eisenchlorid und Chrom säure oxydiren es in der Wärme leicht; seine salzsaure Lösun färbt den Fichtenspan ebenso wie Indol. Das *Pikrat* erschei aus Benzol in feinen, rothen, dunklen Nadeln. In salzsaur Lösung erzeugt Zink bei längerem Kochen die ölige *Hydrob* welche mit Wasserdampf leicht übergeht, mit Mineralsäur beständige *Salze* bildet und in verdünnten Säuren leicht lösl ist. — *Acetophenonmethylphenylhydrazin* ergiebt sich aus äq molekularen Mengen Acetophenon und Methylphenylhydraz durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, oder etwa 12stündig Stehenlassen in der Kälte, in Krystallen, welche nach dem U lösen mit Ligroïn bei 49 bis 50° schmelzen, sich leicht in Aeth Benzol, Chloroform, heifsem Ligroïn und Alkohol lösen. E zersetzt sich theilweise bei der Destillation unter gewöhnlich Drucke. Kalte, rauchende Salzsäure nimmt die Verbindung u verändert auf. Beim Erwärmen dieser Lösung wird das Hydra wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten. Durch fün stündiges Erhitzen des Acetophenonmethylphenylhydrazins m 5 Thln. Chlorzink auf 130° wurde *Pr 1 n, 2-Methylphenylind* C_6H_4=[–CH=,–N(CH_3)–]≡C(C_6H_5), erhalten, welches man aus d Schmelze durch Lösen in wenig Wasser und Schwefelsäure, Au ziehen mit Aether, Verdunsten des Extractes und Destilliren i

um als hellgelbes, erstarrendes Oel gewinnt. Letzteres wird
dem Erstarren mit wenig Ligroïn bei 0° gewaschen, sodann
eifsem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Das Pr 1 n, 2-
lphenylindol bildet derbe, zugespitzte Prismen vom Schmelz-
100 bis 101°. Es läfst sich unzersetzt destilliren und
mit Wasserdampf sehr schwer über. Es löst sich ziemlich
in Benzol, Aether, Chloroform, heifsem Alkohol, Ligroïn
kalter concentrirter Salzsäure. Wasser fällt den Körper
etzterer Lösung wieder aus. Die salzsaure Lösung färbt
'ichtenspan sofort rothviolett. Die Farbe geht später ins
che über. Gegen Salpetersäure und Pikrinsäure verhält
ler Körper ähnlich wie obiges Dimethylindol. — Methyl-
lhydrazin und *Acetessigäther* reagiren unter Ausscheidung
Vasser und *Methylphenylhydrazinacetessigäther*, $(C_6H_5, CH_3)N$
$(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, auf einander. Die Reingewinnung der
en Verbindung gelang nicht. Das Rohproduct bildete ein
lbes, nicht krystallisirendes, auch im Vacuum nicht un-
zt destillirbares Oel, welches sich mit Alkohol, Aether,
form und Ligroïn in jedem Verhältnisse mischt und sich
ren, namentlich in concentrirten, löst. Letztere spalten aus
je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen
r oder langsamer, Methylphenylhydrazin ab. Wässerige
laugen wirken in der Kälte nur langsam ein. Alkoholische
uge verseift den Körper in der Hitze rasch. Die ent-
de *Methylphenylhydrazinessigsäure* wird, nach Verdampfen
kohols, durch Essigsäure als dunkles Oel gefällt, welches
che Kupferlösung nicht reducirt und durch Mineralsäuren
unter Abspaltung von Methylphenylhydrazin zersetzt wird.
rch Erhitzen des Methylphenylhydrazinacetessigäthers mit
. Chlorzink, zunächst einige Zeit auf dem Wasserbade, dann
ten auf 150°, entsteht der Aethyläther der *Pr 1n, 2, 3-*
ylindolcarbonsäure, C_6H_4=[–C(CO_2H)=,–N(CH_3)–]≡C(CH_3).
olirung dieses Aethers wird die Schmelze in ziemlich viel
Wasser gelöst, mit Aether ausgezogen und der Ver-
ngsrückstand des letzteren aus einem Gemische gleicher
Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt. Die resultirenden

feinen, fast farblosen Nadeln (75 Proc. der theoretische beute) schmelzen bei 95° und lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn. Salpetrige wirkt in essigsaurer Lösung nicht ein. Wird dieser Aeth 15 Minuten lang mit 20procentiger alkoholischer Kalilau kocht, der Alkohol nach Zusatz von Wasser verjagt und ve Schwefelsäure hinzugefügt, so fällt die freie Carbonsäu Diese wird durch Lösen in verdünnter Alkalilauge, Koch Thierkohle, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisi heifsem Alkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, sechs Tafeln gewonnen, welche unter partieller Zersetzung b schmelzen, sich schwer in Wasser, Aether, Benzol und ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Chloroform löse *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, den kochendes nicht zersetzt. Das *Natriumsalz* wird durch concentrirte lauge in feinen, glänzenden Nädelchen ausgefällt. Das lösliche *Kaliumsalz* zeigt ein ähnliches Verhalten. Die säure verhält sich gegen concentrirte Salpetersäure ähn obiges Dimethylindol, indem in gelinder Wärme ein n feinen Nadeln krystallisirender *Körper* gebildet wird. Die säure färbt in Gegenwart von concentrirter Salzsäu Fichtenspan intensiv roth. Der oben beschriebene *Ae* Säure zeigt diese Reaction nicht, ebensowenig wie die Carbonsäuren des Indols. Beim Erhitzen auf 200 bis 205° die Carbonsäure glatt in Kohlensäure und *Pr 1n, 2-Dimet* (siehe oben). — Ein Gemisch von je 1 Mol. *Lävulinsäure äther* und Methylphenylhydrazin scheidet nach einig Wasser ab. Wenn man dasselbe noch 12 Stunden mit saurem Kalium trocknet, so entsteht roher *Methylphenylh lävulinsäure-Aethyläther* als hellgelbes, auch im Vacuum n zersetzt destillirendes Oel. Derselbe löst sich unverändert i verdünnten Mineralsäuren; beim Erwärmen wird daraus phenylhydrazin abgespalten. Heifse alkoholische Kalilauge den Aether leicht; nach Verjagen des Alkohols fällt Essigs *Methylphenylhydrazinlävulinsäure* als Oel aus. Der *Ae* der *Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolessigsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_3C$

CH_3)–]≡C(CH_3), wird neben der freien Säure durch Erwärmen
Aethers der Methylphenylhydrazinlävulinsäure mit 5 Thln.
rzink auf dem Wasserbade bis zur völligen Mischung und
inuten langes Erhitzen auf 150° erhalten. Die mit heifsem
ser und wenig Schwefelsäure behandelte Schmelze wird mit
er extrahirt, dieser Auszug mit verdünnter Natronlauge aus-
üttelt und die erhaltene wässerige alkalische Lösung neutra-
. Dabei fällt die freie Dimethylindolessigsäure in geringer
ge aus. Aus der obigen ätherischen Lösung läfst sich durch
unsten der *Aethyläther* der Säure als hellgelbes, leicht in
hol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn lösliches Oel
nen. Die Ausbeute an diesem Aether beträgt etwa 60 Proc.
Methylphenylhydrazinlävulinsäureäther. Wird der neue Aether
20procentiger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten lang gekocht,
Wasserzusatz der Alkohol verjagt und verdünnte Schwefel-
hinzugesetzt, der Niederschlg in verdünnter Alkalilauge
t, mit Thierkohle gekocht, wieder durch Schwefelsäure
lt, sodann in heifsem Alkohol gelöst und Aether hinzugefügt,
sultirt die Dimethylindolessigsäure in feinen, fast farblosen,
188° schmelzenden Blättchen. Dieselbe löst sich schwer
asser, Aether und Benzol, viel leichter in heifsem Alkohol
Chloroform. Das *Silbersalz* und das *Kupfersalz* sind weifse
grünliche Niederschläge. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht
Wasser, schwer in concentrirten Alkalilaugen löslich. Das
t scheidet sich aus heifsem Benzol in rothen, federartigen
gaten aus. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction;
Erhitzen auf 210 bis 215° zerfällt sie glatt in Kohlensäure
Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol, C_6H_4=[–C(CH_3)=,–N(CH_3)–]
H_3), welches aus dem öligen Rohproducte durch Destillation
Dampf, Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des
ren als hellgelbes Oel gewonnen wird. Dasselbe siedet
280° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und
l, ferner auch merklich in Wasser, namentlich in der Hitze.
ichtenspanreaction tritt damit nicht ein. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{13}N$
$(NO_2)_3(OH)$, scheidet sich aus heifsem Benzol in dunkel-
, bei 150° schmelzenden Nadeln aus. Das Trimethylindol

Verbindung siedet unter 170 mm Druck bei 198° (Q
ganz im Dampf). Sie bildet ein hellgelbes, angen
Oel, welches sich in kalten, concentrirten Säuren
Spaltung leicht löst. Durch Mischen desselben mit
zink und mehrstündiges Erhitzen auf 135°, sowie I
Wasserdampf, Aufnehmen mit Aether, Trocknen mi
Kalium und fractionirtes Destilliren ergab sich *Pr*
indol, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(CH_3)-]\equiv CH$, neben
weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff enthaltend
zu charakterisirenden *Substanz*, deren Beseitigung
lang. Das noch unreine Dimethylindol siedete b
und zeigte die Indolreactionen. Es färbte de
intentiv roth und gab ein rothes *Pikrat*.

A. Roder[1]) berichtete über *Indole* aus *m-Hydra*
Die m-Hydrazinbenzoësäure[2]) vereinigt sich m
Ketonen und Ketonsäuren, und die Producte wer
durch Chlorzink in die entsprechenden Indolderiva
— Zur Darstellung der m-Hydrazinbenzoësäure s
zweckmäfsig m-Amidobenzoësäure (100 g) in Wass
Schwefelsäure (190 g concentrirte Säure), trägt
Menge salpetrigsaures Natrium unter Kühlung
entstehende Lösung von m-Diazobenzoësäure sofor
gehaltene Lösung von Natriumdisulfit (4 Mol. auf
benzoësäure) und versetzt die zuerst roth, dann

)eute ausfällt. Aus dem einmal aus Wasser umkrystallisirten
: läfst sich die freie Säure durch essigsaures Natrium ab-
iden. — Aus einer Lösung der salzsauren m-Hydrazinbenzoë-
: in acetonhaltigem, heifsem Wasser scheidet essigsaures
ium oder die berechnete Menge Aetzkali sofort die *Aceton-*
drazinbenzoësäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, in Krystallen oder als rasch
rrendes Oel ab. Die aus verdünntem Alkohol oder Aether
ystallisirte Substanz bildet feine, farblose, bei 150° schmel-
Nadeln. Sie löst sich schwer in Wasser und wird von
n in der Siedehitze langsam, viel rascher durch Mineral-
n in Aceton und Hydrazinbenzoësäure gespalten. Alkohol
Eisessig nimmt sie leicht, Aether schwer, Benzol und Ligroïn
auf. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt
ntrirte Lauge das *Natriumsalz* krystallinisch aus. In der
reducirt die Säure alkalische Kupferlösung. Bei mehr-
igem Kochen der Säure mit 10 Thln. Alkohol, welcher
oc. concentrirte Schwefelsäure enthält, entsteht der *Aethyl-*
$C_{10}H_{11}N_2O_2(C_2H_5)$, welcher auf Wasserzusatz ausfällt und
us Benzol, heifsem Ligroïn oder verdünntem Alkohol um-
llisiren läfst. Der Aether schmilzt bei 90 bis 91°, destillirt
cuum unzersetzt, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether
Eisessig, viel schwerer in kaltem Benzol und Ligroïn.
nde Natronlauge verseift ihn. Beim Schmelzen der Säure
uten bei 180°) oder ihres Aethers mit Chlorzink (5 Thln.)
it ein *Indolderivat*, welches wahrscheinlich die *Carbonsäure*
ethylketols ist. Die schwarzbraune Schmelze riecht stark
Methylketol und färbt stark den Fichtenspan. Nach der
llung mit Wasser nimmt Aether die Carbonsäure auf, deren
rstellung seither nicht gelang. Beim Schmelzen zersetzt
ie Säure unter Gasentwickelung und liefert ein Product,
rk die Fichtenspanreaction zeigt. — Beim Zusammenbringen
-Hydrazinbenzoësäure und *Brenztraubensäure* in schwach
re Lösung fällt sofort *m-Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure*,
$N_2O_4 . H_2O$, aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus
; rein ist und alsdann kleine, wetzsteinförmige, bei 206 bis
ncorr.) unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet.

Wasser in schönen, feinen Nadeln. Beim zweistün
mit 10 Thln. eines Gemisches von 9 Thln. absol
und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure geht die Säu
in ihren *Diäthyläther*, $C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$, über, w
Wasser gefällt und aus Ligroïn umkrystallisirt wird.
schmilzt bei 101 bis 102°, ist in Wasser und verdün
nicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol l
Kochende Alkalilauge verseift ihn ziemlich rasch.
Salzsäure spaltet aus ihm m-Hydrazinbenzoësäu
Vacuum läfst sich der Aether unzersetzt destilliren.
mit 1 Thl. trockenem Chlorzink 1 bis 2 Minuten
220° erhitzt wurde, erfolgte eine lebhafte Reaction,
ferneres Erwärmen zu Ende ging. Die Schmelze
Wasser und sehr wenig Salzsäure aufgenommen sow
extrahirt. In letzteren ging etwas *Indol*, eine *Ind*
und in überwiegender Menge der *saure Aethyläthe*
dicarbonsäure über. Der Lösung entzieht Natronlauge
Körper, welche durch verdünnte Schwefelsäure ge
Aus dem Niederschlage nimmt siedendes, starkes
nur die Indoldicarbonsäure auf. Die aus ihrem ungelö
Baryumsalze abgeschiedene andere (*Mono-?*) *Carb*
sich sehr schwer in Wasser und Aether, etwas leicht
und gab beim Schmelzen ein Destillat, welches die
reaction stark zeigte. Die Darstellung dieser Sä

ether, sehr schwer in Wasser und erscheint aus heifsem Eis-
g in schönen Nadeln. Alkalilaugen nehmen ihn ziemlich leicht
und lassen auf Zusatz von concentrirter Natronlauge das
riumsalz in feinen Nadeln ausfallen. Der weifse Niederschlag
Silbersalzes zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Oberhalb
schmilzt die Verbindung unter Verkohlung und liefert
i ein stark die Fichtenspanreaction zeigendes Destillat. Wird
er Aethyläther mit 25 procentiger Kalilauge eine Stunde
auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung angesäuert,
llt die *Indoldicarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_4$, aus. Die aus Aether
ystallisirte Säure zeigt nicht die Fichtenspanreaction und
ilzt oberhalb 250° unter Zersetzung, wobei ein Destillat
tirt, das zufolge der Fichtenspanreaction *Indol* enthält.
Säure löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eis-
und erscheint aus denselben in Nadeln. Aether und Wasser
en sie schwer, verdünnte Alkalilaugen leicht auf. Das
salz ist ein flockiger, farbloser Niederschlag. Der Indol-
bonsäure kommt eine der beiden Formeln $C_6H_3(CO_2H)_{[3]}$
$H_{[1]}$–$C(CO_2H)$=$CH_{[2]}$–] oder $C_6H_3(CO_2H)_{[3]}$=[–$NH_{[1]}$–$C(CO_2H)$
–] zu. — Derselbe stellte die Verbindungen der *m-Hydra-
zoësäure* mit Benzaldehyd, Traubenzucker und Phenyl-
dar. Als eine Lösung der Hydrazinbenzoësäure in heifsem
ig mit Benzaldehyd und dann mit Wasser versetzt wurde,
enzyliden-m-hydrazinbenzoësäure, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, als schwach
hes, bald erstarrendes Oel aus, welches aus verdünntem
ol in Tafeln vom Schmelzpunkt 170 bis 172° (uncorr.) un-
t krystallisirt. Der Körper löst sich sehr schwer in
r, leicht in Alkohol und Eisessig. Er reducirt Fehling'-
ösung in der Hitze nicht. Das in Wasser ziemlich schwer
e *Natriumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln. Kochende
nte Säuren spalten die Verbindung in m-Hydrazinbenzoë-
nd Benzaldehyd. — *Phenylglucosazoncarbonsäure*, $C_{20}H_{22}N_4O_6$,
t durch 1- bis $1^1/_2$ stündiges Erhitzen von 2 Thln. salzsaurer
razinbenzoësäure mit 2 Thln. Traubenzucker, 3 Thln.
urem Natrium und 20 Thln. Wasser auf dem Wasserbade.
sgefallenen Nadeln des Körpers werden aus einer heifsen

Lösung von essigsaurem Natrium umkrystallisirt. Sie schm bei 206 bis 208° (uncorr.) unter Zersetzung, lösen sich ka Wasser und Aether, schwer in heifsem Alkohol, leicht in h Eisessig und heifser Ammoniumacetatlösung, ebenso in dünnten Alkalien. Concentrirte Natronlauge fällt das *Na salz* in schönen, gelben Nadeln aus. Die wässerigen Lös der Salze färben Wolle und Seide schön gelb, welche nach der Behandlung der Faser mit Säure noch deutlicher h tritt. Zinkstaub oder Natrium entfärbt die Substanz in holischer Lösung sehr rasch. — Eine mit der berechneten *Phenylsenföl* versetzte Lösung der m-Hydrazinbenzoësäu Eisessig läfst nach kurzem Erwärmen auf dem Wasse bei Wasserzusatz die *Monocarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4-N_2H$ $-NH-C_6H_5$, des *Diphenylsulfosemicarbazids* [1]) ausfallen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, farblos 204 bis 205° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende N bildete.

A. Schlieper [2]) stellte *Indole* aus *β-Naphtylhydrazin* [3] Letzteres verbindet sich analog den einfachen Hydrazine *Ketonen* und *Ketonsäuren*. Die Producte werden durch Chl unter denselben Umständen wie die Derivate des Phenyll zins [4]) in indolartige Körper übergeführt, welche als *Napht* bezeichnet werden. Letztere ähneln sehr dem Indol und einfachen Derivaten. Das β-Naphtylhydrazin ergab sich der von E. Fischer [5]) für die α-Verbindung befolgten D lungsmethode in einer Ausbeute von mehr als 80 Proc β-Naphtylamin. — Zur Darstellung von *Aceton-β-naphtylhyd* $C_{10}H_7N_2H=C(CH_3)_2$, erwärmt man *β-Naphtylhydrazin* mit A bis eine Probe der Lösung alkalische Kupferlösung nicht reducirt, versetzt mit Wasser und verjagt das übersch Aceton. Beim Erkalten erstarrt das abgeschiedene, dunke Oel krystallinisch. Dasselbe wird gewaschen, abgeprefst un

---

[1]) JB. f. 1877, 496. — [2]) Ann. Chem. 236, 174. — [3]) E. Fis dieser JB. S. 1092. — [4]) Derselbe, dieser JB. S. 1132 ff., 11 1140 ff. — [5]) Derselbe, dieser JB. S. 1090.

ſsem Ligroïn krystallisirt, wobei sich schöne, hellgelbe, bei
5° schmelzende Prismen ergeben. Der Körper ist leicht in
ohol, Aether, Benzol, Aceton und heiſsem Ligroïn, ziemlich
ht und unzersetzt in kalter, verdünnter Salzsäure löslich. An
Luft oxydirt sich die Substanz sehr rasch und zerflieſst da-
zu einem dunklen Oele. — *Aethyliden-β-naphtylhydrazin*, $H_7N_2H{=}CH(CH_3)$, erhält man durch Vermischen von 3 Thln.
Naphtylhydrazin mit 2 Thln. *Acetaldehyd* unter lebhafter Reac-
und Erstarren der ganzen Masse. Man wäscht letztere mit
sser und krystallisirt sie wiederholt aus heiſsem Alkohol um,
ei fast farblose, dreieckig tafelförmige Krystalle resultiren.
se schmelzen bei 128 bis 129°, lösen sich sehr schwer in
her und Ligroïn, leicht in heiſsem Alkohol, Benzol und Chloro-
n. Der Körper reducirt alkalische Kupferlösung nicht und
nerirt beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure β-Naphtyl-
razin. An der Luft färbt sich die Verbindung mit der Zeit
bis braun. — Um die *β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure*, $H_7{-}N_2H{=}C(CH_3)CO_2H$, sofort schön krystallisirt zu erhalten,
man *β-Naphtylhydrazin* in 6 Thln. heiſsen Alkohols und
t etwas mehr als die berechnete Menge *Brenztraubensäure*
u. Es scheidet sich dann beim Erkalten jene Säure ziem-
vollständig in gelben Nadeln aus. Diese schmelzen bei 166°
r Abspaltung von Kohlensäure. Sie lösen sich sehr schwer
eiſsem Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heiſsem
ohol und Eisessig, leicht in verdünnten Alkalilaugen und
len durch heiſse, concentrirte Säuren zersetzt. Bei einstün-
m Kochen der Säure mit 9 Thln. Alkohol und 1 Thl. con-
rirter Schwefelsäure entsteht der *Aethyläther* der ersteren,
her auf Zusatz von Wasser als bald erstarrendes Oel aus-
und aus heiſsem, verdünntem Alkohol in feinen, gelben, bei
schmelzenden, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig,
schwerer in Ligroïn löslichen Nadeln erscheint. — In klei-
Menge entsteht *β-Naphtindol*, $C_{10}H_6NH(CH)_2$, beim Schmel-
des *Aethyliden-β-naphtylhydrazins* mit 1 Thl. Chlorzink, in
besserer Ausbeute aber aus dem *β-Naphtylhydrazinbrenz-
bensäure-Aethyläther*. In letzterem Falle ergiebt sich als

handelt die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäu
direct mit Aether aus. Der ätherische Auszug w
dünnter Natronlauge durchgeschüttelt, sodann verd
und das hinterbleibende, dunkelgrüne Oel unter
Drucke destillirt. Das Destillat führt man in Be
das *Pikrat*, $C_{10}H_6NH(CH)_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, übe
dunkelrothen, sehr feinen Nadeln krystallisirt. I
wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt.
verdünntem Ammoniak erwärmt, das abgeschiedene
aufgenommen, dieser Auszug mit Natronlauge du
und dann verdampft. Das reine β-Naphtindol geht
Druck als hellgelbes Oel über. Die Ausbeute betr
7 Proc. vom angewandten β-Naphtylhydrazin. Das I
unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360° und unter
von 18 mm bei 222° (Quecksilberfaden ganz im Dampf
leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schw
Diese Lösungen zeigen eine grünblaue Fluorescenz.
wenig auf, und zwar mehr in der Wärme als in der K
Fichtenspan giebt der Körper mit Salzsäure eine int
lette Färbung. Die Verbindung riecht sehr schwach, u
anders als Indol. Die Lösung in Eisessig wird a
Natriumnitrit dunkelroth und läßt dann auf Wass
braungelben, flockigen Niederschlag ausfallen. Di

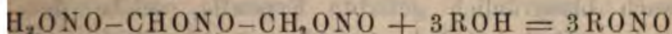
kalte, essigsaure Lösung des Naphtindols mit concentrirter
säure und Wasser versetzt wird. Der Körper löst sich kaum
Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Oxy-
onsmittel greifen das β-Naphtindol leicht an. Sein oben er-
ntes *Pikrat* löst sich kaum in kaltem, dagegen in heifsem
sser. — Die als Nebenproduct bei der Darstellung kleinerer
gen β-Naphtindol auftretende *β-Naphtindolcarbonsäure*,
$H_6NHC_2HCO_2H$, wird am besten durch Zusammenschmelzen
nur je 1 g β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthyläther mit
s 2 g Chlorzink erhalten, indem man im Uebrigen wie bei
Darstellung des β-Naphtindols verfährt. Der *Aethyläther* jener
bonsäure findet sich alsdann in dem mit Aether extrahirten und
er destillirten β-Naphtindol vor. Zur Gewinnung der freien
bonsäure wird jenes eine halbe Stunde mit alkoholischem
gekocht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser ge-
und und das Filtrat angesäuert. Die hierbei als brauner,
tallinischer Niederschlag resultirende Carbonsäure wird in
ünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Säure
schieden und aus verdünntem Eisessig oder Aether umkry-
isirt. Die so resultirenden, feinen, glänzenden, fast farblosen,
r Zersetzung bei 226° schmelzenden Blättchen lösen sich
n in Wasser, schwer in Aether und kaltem Eisessig, viel
ter in heifsem Eisessig und Alkohol. Das *Natriumsalz* ist
altem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in feinen,
zenden Nadeln oder Blättchen. Das viel leichter lösliche
umsalz wird durch überschüssiges Alkali krystallinisch ge-
Das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich. Das *Silbersalz*
in weifser, flockiger, das *Baryumsalz* ein weifser, krystalli-
ier, auch in heifsem Wasser nur schwer löslicher Nieder-
g. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction. Aus
kalten Lösung in Eisessig wird durch concentrirte Salpeter-
ein intensiv gelber *Körper* in feinen Nädelchen gefällt,
her sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst. Diese Lösung
mit überschüssigem Bromwasser einen gelben, körnigen
erschlag. — Erhitzt man *Aceton-β-naphtylhydrazin* mit 2 Thln.
rzink auf 175°, so erfolgt nach einer bis zwei Minuten eine

Reaction, die sehr rasch zu Ende geht. Die Schmelze wir Wasser und etwas Schwefelsäure behandelt, mit Aether a zogen, der Extract verdunstet, der Rückstand in Benzol g und der Verdampfrückstand des letzteren unter 200 mm I destillirt, sodann noch fractionirt. Das so gewonnene *Pr 2-M β-naphtindol*, $C_{10}H_6NHCH{=}C(CH_3)$, siedet unter 223 mm I bei 314 bis 320°. Es ähnelt sehr dem β-Naphtindol. An Luft wird es rasch dunkel. Wasser löst es sehr schwer und Wasserdämpfe treiben es ziemlich schwer über. Der Ge ist schwach, nicht fäcalartig. Alkohol, Aether und Benzol men leicht auf, während heifses Ligroïn nur ziemlich leicht Die Fichtenspanreaction ist wie diejenige des β-Naphtin Das *Pikrat* erscheint aus heifsem Benzol in feinen, rothbrau unzersetzt bei 176° schmelzenden Nadeln. In Eisessiglösung dieses Methylnaphtindol durch salpetrigsaures Natrium l angegriffen. Wasser fällt alsdann einen braunen, flock Niederschlag. Nascirender Wasserstoff verwandelt dieses glatt in *Hydromethyl-β-naphtol*, $C_{10}H_6CH_2{=}CH{-}CH_3NH$. Darstellung des letzteren behandelt man das Indol in alk lischer Lösung mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr die blauvio Fichtenspanreaction zeigt (eine bis zwei Stunden), verdünnt Filtrat mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge, zieht Aether aus und destillirt den Verdunstungsrückstand des teren bei vermindertem Druck. Dem Destillate entzieht k sehr verdünnte Salzsäure die Hydrobase, welche durch Al als fast farbloses Oel gefällt wird. Die Base siedet u 20 mm Druck bei 190 bis 200°, fluorescirt in ätheris Lösung stark blau, erstarrt in einer Kältemischung nicht besitzt kaum einen Geruch. Ihre *Salze* mit Mineralsä sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Sulfat* wird aus a holischer Lösung durch Aether als allmählich erstarrendes gefällt. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in schönen, ge zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Wasser Alkohol ganz unlöslich ist das *Chloroplatinat*, welches e gelben, flockigen Niederschlag vorstellt. Die Hydrobase r

Silbernitrat sehr stark und giebt mit salpetriger Säure
öliges *Nitrosoamin*.

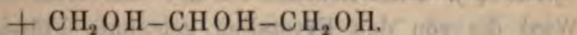
Alkohole der Fettreihe.

G. Bertoni[1]) beschrieb ein Verfahren, nach welchem sich
Aetherification durch doppelte Umsetzung[2]) *auf kaltem Wege*
ıführen läfst und welches sich vorzüglich dazu eignet, diese
erification als *Vorlesungsversuch* zu zeigen. Als ätherificiren-
Aether mufs ein Nitrosoäther angewandt werden, welcher
einem in Wasser löslichen Alkohol abstammt; die aufser
neu gebildeten Nitrosoäther entstehenden Verbindungen
n in Wasser löslich sein. Diesen Bedingungen genügen die
trigsäureäther des Glycerins, des *Aethylens* und andere von
gerer Wichtigkeit. Die Umsetzung erfolgt nach der all-
nen Gleichung:



$$H_2ONO-CHONO-CH_2ONO + 3ROH = 3RONO$$

petrigsäure-Glycerinäther, unlöslich und zersetzbar durch Wasser — Alkohol, löslich in Wasser — Neuer Salpetrigsäureäther, unlöslich in Wasser



$$+ CH_2OH-CHOH-CH_2OH.$$

Glycerin, löslich in Wasser

ır Ausführung des Versuchs kühlt man eine bestimmte
Glycerintrinitrit in einem starkwandigen Glasrohre auf
Grade unter Null ab und setzt den ebenfalls abgekühlten
l vorsichtig zu, so dafs sich zwei Schichten bilden, welche
Umschütteln verschwinden. Nach einigem Stehen in Eis-
trennt sich die Flüssigkeit wieder in zwei Schichten,
befindet sich das Glycerin, oben eine gelbe, bewegliche
keit: der gesuchte Nitrosoäther. Man setzt dann kaltes
hinzu, hebt den Nitrosoäther ab, wäscht denselben erst
hwach alkalischem, danach mit reinem Wasser, läfst über

---

[1]) azz. chim. ital. 16, 175; Ann. chim. farm. [4] 3, 166. — [2]) JB. f.
5; f. 1883, 853; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 f.

wasserfreiem, salpetersaurem Kalk stehen und erhält ihn endlich durch Destillation völlig rein. Es können auf diese Weise in wenigen Minuten die *Nitrosoäther* des *Aethylalkohols*, des *Propylalkohols*, des *Iso-* und des *tertiären Butylalkohols*, des *Allylalkohols* u. s. w. in reichlicher Menge bereitet werden.

Derselbe [1]) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung: „*Neue Untersuchungen über die Aetherification durch doppelte Umsetzung*", deren Inhalt sich theils mit dem der vorstehend besprochenen Arbeit deckt, theils schon früher [2]) mitgetheilt wurde.

Die Mittheilung von A. Saytzeff [3]) über die Synthese *tertiärer Alkohole* aus *Ketonen* ist auch in einer anderen Zeitschrift [4]) veröffentlicht worden.

De Forcrand [5]) beschrieb eine Verbindung des *Methylalkohols* mit *schwefelsaurem Kupfer*. Schüttelt man feingepulvertes Kupfersulfat andauernd mit reinem, wasserfreiem Methylalkohol, so verwandelt sich ersteres vollständig in kleine, schwach blaugrünlich gefärbte Krystalle, welche dem überschüssigen Methylalkohol eine blaugrünliche Farbe ertheilen [6]). Dieselben sind *Methylalkohol-schwefelsaures Kupfer*, CH_3OH, $^1/_2\,CuSO_4$ [7]). Beim Erhitzen auf 200° entweicht der Methylalkohol. Wird die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit verdampft, so scheidet sich noch eine kleine Menge der Krystalle aus. Die *Lösungswärme* des Körpers wurde zwischen 8 und 10° zu + 5340 cal für ein Aequivalent (= 111,7 g) gefunden. Die Homologen des Methylalkohols bilden ähnliche Verbindungen nicht.

Derselbe [8]) stellte eine Verbindung von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* dar. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol unter beträchtlicher Wärme-Entwickelung auf, so dafs gekühlt werden mufs. Verdampft man die Lösung bei 135° in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas, so hinterbleibt ein fester, weißer

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 15, 27. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 905 (Bertoni et Truffi). — [3]) JB. f. 1885, 1155 f. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — [5]) Compt. rend. 102, 551. — [6]) Vgl. JB. f. 1882, 641 (Klepl). — [7]) De Forcrand bedient sich in dieser, sowie in den folgenden Abhandlungen noch der alten Formeln. — [8]) Compt. rend. 102, 1397.

er, welcher in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt. Diese indung ist *Methylalkohol-Baryumoxyd*, $2CH_3OH . {}^3/_2 BaO$, scheinlich identisch mit einer von Dumas und Peligot[1]) stellten Verbindung $2CH_3OH . BaO$. Die *Bildungswärme* Körpers $2CH_3OH . {}^3/_2 BaO$ beträgt + 31250 cal. Ein Zusatz wenig Wasser zu der Lösung des Baryts in Methylalkohol rt das Entstehen der Verbindung nicht, der Methylalkohol darf 2 bis 3 Proc. Wasser enthalten, da bei der Destillation der g das Wasser zugleich mit dem Alkohol weggeführt wird.

Derselbe[2]) machte eine Mittheilung über die Einwirkung *Baryumoxyd* auf *Methylalkohol*. Wenn man die vorstehend nte Lösung von Baryumoxyd in Methylalkohol nicht auf rhitzt, sondern dieselbe in der Kälte über Schwefelsäure geschmolzenem Aetzkali verdunsten läfst, so scheidet sich ndere *Verbindung* von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* aus, r die Formel $2CH_3OH . BaO . 2H_2O$ zukommt. Dieser r bildet kleine, glänzende Prismen, er löst sich in Wasser n Methylalkohol. Aus letzterer Lösung scheidet er sich Verdampfen in der Kälte unverändert aus, beim Erhitzen sung auf 135° entsteht die bereits beschriebene Verbindung $OH . {}^3/_2 BaO$ [3]). Aus der *Bildungswärme* des Körpers $OH . BaO\ 2H_2O$ (siehe die Originalabhandlung) erklärt , warum gerade dieser Körper und nicht das Baryum-alkoholat entsteht.

ngel[4]) hat ein krystallisirtes „*Kaliumalkoholat*" dargestellt. lkoholische Kalilösung verhält sich bald wie eine wässerige von Kaliumhydroxyd, bald so, als ob sie Kaliumäthylat e. Trägt man in absoluten Alkohol geschmolzenes Kali-bis zur vollständigen Sättigung ein, so bilden sich zwei en, deren untere eine wässerige Kalilösung und deren ie alkoholische Kalilösung darstellt. Aus der alkoholischen scheiden sich bei andauerndem Abkühlen auf 0° Krystalle

---

n. Chim. Phys. 58, 17 (1835). — [2]) Compt. rend. 102, 1557. — diesen JB., diese Seite. — [4]) Compt. rend. 103, 155.

in reichlicher Menge aus. Diese Krystalle bilden grofse I
sie sind schön weifs, fühlen sich fettig an und zersetze
sehr rasch an der Luft. Nach der Analyse kommt ihn
Formel $KOH.2C_2H_5OH$ zu. Engel schlägt vor, dies
bindung, in welcher der Alkohol gleichsam die Rolle des Kr
wassers spielt, *Kaliumalkoholat* zu nennen, dagegen (wie i
Methylate, *Aethylate* u. s. w. diejenigen Körper, welche durc
stitution des Hydroxylwasserstoffes von Alkoholen durch Bas
stehen. Das *Kaliumalkoholat* hält sich nur in geschlossen
fäfsen bei 0° unverändert, schon bei etwa 30° geht es la
in Kaliumäthylat über. Gegen 60° schmelzen die Krystal
zersetzen sich, wobei sich wieder zwei Schichten, unte
wässerige, oben eine alkoholische Kalilösung, bilden; bei 1
130° geht diese Zersetzung rasch vor sich. Dieselbe erfolg
der Gleichung $KOH.2C_2H_5OH = C_2H_5OK + C_2H_5OH +$
Beim Abkühlen erstarrt die erwähnte alkoholische Lös
einer Masse von feinen, sehr zerfliefslichen Krystallen, welc
Formel $C_2H_5OK.C_2H_5OH$ zuzukommen scheint. — Hierzu be
C. J. Maumené [1]), dafs Er bereits im Jahre 1872 [2]) durc
wirkung von geschmolzenem Kali auf Alkohol in einer W
stoffatmosphäre ein krystallisirtes *Kaliumalkoholat* dar
habe, welches auf 100 Mol. KOH 244 Mol. Alkohol enthi

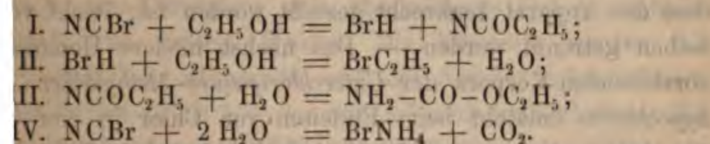
Ch. Göttig [3]) untersuchte das Verhalten des *Essi
Aethyläthers* gegen Kalium- und Natriumhydrosulfid.
Erhitzen von Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung mi
schüssigem Essigäther im Wasserbade entstanden als Res
producte Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Kaliu
essigsaures Kalium; beim Erhitzen beider Substanzen im her
geschlossenen Gefäfse auf 100° liefsen sich aufser den vor
erwähnten Verbindungen noch Spuren von *Aethylsulfi*
Kaliumsulfureten nachweisen. Ebenso verlief die Einw
des alkoholischen Natriumhydrosulfids auf Essigäther. Di

---

[1]) Compt. rend. 103, 215. — [2]) Les Mondes, 19. December 1872; T
la theorie générale, S. 153; in den Jahresbericht nicht übergegan
[3]) J. pr. Chem. [2] 33, 90.

gsproducte waren hauptsächlich: Schwefelwasserstoff, essig- und unterschwefligsaures Natrium, sowie Schwefelver- igen des Natriums. Die Zersetzung des Essigäthers — ohl auch seiner Homologen — durch Alkalihydrosulfide ft also *nicht* entsprechend der Einwirkung der Alkali- yde, sondern es wird der Essigäther erst *nach* der ung der Alkalihydrosulfide zerlegt [1]).

Mulder [2]) untersuchte das Verhalten von *Bromcyan* [3]) gegen reinen, wie gegen gewöhnlichen *Aethylalkohol*, und labei zu folgenden Resultaten. Beim Erhitzen von Brom- nit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 80° entsteht viel *säure*, welche beim Oeffnen der Röhren entweicht, aufser- bilden sich *Bromammonium*, *Urethan*, *Aethylbromid* und neue Verbindungen (siehe unten). Die Entstehung dieser kann man durch folgende Gleichungen erklären:



I. $NCBr + C_2H_5OH = BrH + NCOC_2H_5$;
II. $BrH + C_2H_5OH = BrC_2H_5 + H_2O$;
II. $NCOC_2H_5 + H_2O = NH_2-CO-OC_2H_5$;
IV. $NCBr + 2H_2O = BrNH_4 + CO_2$.

s Reactionsproduct wird filtrirt, das Filtrat verdunstet r Rückstand mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur elt. Es hinterbleibt dann ein krystallisirter Körper, durch heifses Wasser zerlegt wird in eine krystallisirte, sser lösliche *Verbindung* $C_8H_{15}N_2Br_2O_4$ (Schmelzpunkt 21 bis 122°) und eine zweite krystallisirte *Verbindung* $_2O_4$, welche in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich ist und sich gegen 270° zersetzt, ohne zu zen. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Bromcyan kohol ebenfalls auf einander ein unter Bildung derselben te, mit Ausnahme der Kohlensäure. — *Kohlensäure- äther* konnte unter den Reactionsproducten nicht auf-

---

gl. die in der Originalabhandlung angegebenen Gleichungen. — Trav. chim. Pays-Bas 5, 65. — [3]) JB. f. 1885, 586; vgl. auch JB. f. 6.

Aethyläther wird erzielt, wenn man einen zu diese
hergestellten schmalen cylindrischen Scheidetrichter, w
aufsen gekühlt werden kann, mit einer Mischung von 1 T
1 Thl. Alkohol und 9 Thln. Wasser beschickt, den
eine fast horizontale Lage bringt und dann Chlor einl
Chlorstrom mufs unterbrochen werden, bevor die Gasb
unabsorbirt in der Flüssigkeit aufsteigen. Der Aeth
sich als gelbe Oelschicht auf der Salzlösung an und k
dem der Apparat senkrecht gestellt worden ist, leich
selben getrennt werden. — Das nächst niedere Hor
vorstehenden Körpers, der *Unterchlorigsäure-Methyläth*
hypochlorit) entsteht beim Einleiten von Chlor in ei
von 4 Thln. Natron, 3 Thln. Methylalkohol und 36 Th
welche sich in dem eben erwähnten Apparate befi
Methyläther entweicht als ein Gas, welches sich
Kältemischung von Schnee und Kochsalz zu einer
gefärbten, sehr flüchtigen und durchdringend nach Chl
den Flüssigkeit verdichten läfst. Mit Methylalkohol
selbe ohne Zersetzung gemischt werden. Der *Unterch*
Methyläther ist sowohl als Gas, wie in flüssiger For
explosiv. Der verflüssigte Aether siedet bei 12° ($b = 7$
Leitet man Schwefeldioxyd in Unterchlorigsäure-A
so bildet sich *Monochlorsulfosäure-Aethyläther*, $C_2H_$
ebenso entsteht *Monochlorsulfosäure-Methyläther*, C
wenn gasförmiges, getrocknetes Methylhypochlorit und
Schwefeldioxyd in ein gekühltes Kölbchen geleitet we

ulfosäure-Methyläther, eine wasserhelle Flüssigkeit, siedet, gen der Angabe Berend's[1]), vollkommen unzersetzt bei is 133° ($b = 722$ mm).

. Sandmeyer[2]) hat ferner, ausgehend von dem Aethyl- und läther der unterchlorigen Säure, neue Abkömmlinge der nsäure dargestellt. Bei der Einwirkung von Aethylhypo- auf Cyankaliumlösung trat eine heftige Reaction ein, gelang es nicht, ein Umsetzungsproduct in reinem Zu- zu erhalten. Dagegen bildet sich bei der Einwirkung nterchlorigsäure-Aethyläther im Entstehungszustande auf lium *Chlorimidokohlensäure-Aethyläther*, $Cl-N=C=(OC_2H_5)_2$. Darstellung dieses Körpers löst man 80 g Natron und yankalium in 600 g Wasser, fügt 200 g Alkohol hinzu und unter Kühlung Chlor ein, und zwar so lange, bis rothes uspapier eben nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf der iche der Flüssigkeit sich abscheidende Oel krystallisirt usatz von kaltem Wasser. Die Krystalle werden mit gewaschen, abgeprefst und aus Aether umkrystallisirt; den derart 45 bis 50 g der reinen Verbindung erhalten. Der *nidokohlensäure-Aethyläther* krystallisirt sehr leicht in , farblosen Prismen, welche sich in Alkohol und Aether lösen und in kleinen Stücken auf Wasser lebhaft rotiren. chmelzpunkt liegt bei 39°; bei der Destillation zersetzt er Schwefelwasserstoff spaltet ihn bei Gegenwart von Wasser Schwefelabscheidung glatt in Chlorammonium und Kohlen- Diäthyläther; verdünnte Schwefelsäure zersetzt ihn in säureäther, schwefelsaures Ammonium und Chlorstickstoff; n ist er gegen Alkalien sehr beständig. — Der *Chlor- hlensäure-Methyläther*, $Cl-N=C=(OCH_3)_2$, wird ebenso wie tsprechende Aethylverbindung, jedoch unter Anwendung thylalkohol, dargestellt und entsteht zunächst als ein Oel, in der Reactionsflüssigkeit zu Boden sinkt. Durch ln mit Natronlauge gereinigt und mit Kaliumcarbonat net, erstarrt es beim Abkühlen zu einer weifsen Krystall-

---

[1]) gl. JB. f. 1876, 330. — [2]) Ber. 1886, 862.

masse vom Schmelzpunkt 20°. Schüttelt man Chlorimidokohlen-säure-Aethyläther mit einer wässerigen Lösung von arsenigsaurem Kalium (wobei die Temperatur der Mischung 50° nicht über-steigen darf), so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches, sobald es sich in Wasser klar löst, abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und filtrirt wird. Der so erhalten *Imidokohlensäure-Aethyläther*, $H-N=C=(OC_2H_5)_2$, ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, deren Geruch an Trimethylamin erinne und welche sich aus nicht zu verdünnter wässeriger Lösung durch Alkalien abscheiden läfst. Mit Säuren zusammengebracht zerfällt der Imidoäther in Ammoniak und Kohlensäureäther; bei Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die trockene ätherisch Lösung desselben bildet sich ein *Chlorwasserstoffsäure-Addition-product*, eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche sich nicht in Aeth aber leicht in Wasser löst und für sich erhitzt unter stürmisch Aufkochen glatt in *Chloräthyl* und *Urethan* zerfällt. Kocht m Imidokohlensäure-Aethyläther am Rückflufskühler mit wässerig Ammoniak, so bildet sich *Guanidin*. Unterchlorigsaure Sal führen die Imidoverbindung wieder in ihr Chlorimid über. D bei Einwirkung von salzsaurem Anilin, sowie von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf Imidokohlensäur Aethyläther entstehenden Körper konnten nicht in reinem Zustand gewonnen werden. — *Imidokohlensäure-Methyläther*, $H-N=C$ $(OCH_3)_2$, bildet sich durch Reduction des Chlorimidokohlensäur Methyläthers mit arsenigsaurem Kali. Die in der Reaction-flüssigkeit gelöste Imidoverbindung wird derselben durch Aus-schütteln mit Aether entzogen. Beim Abdestilliren des Aether geht der gröfste Theil des Imidokohlensäure-Methyläthers m den Aetherdämpfen über. Von seiner homologen Aethylverbindun unterscheidet sich der Methyläther besonders durch seine gröfser Flüchtigkeit und Löslichkeit. Aus wässeriger Lösung läfst sich durch Alkalien nicht wieder abscheiden.

Die Abhandlung von A. Wurtz und A. Henninger[1] üb

[1] JB. f. 1885, 1168.

nwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *cyansaures Kalium* ch in ein anderes Journal [1]) übergegangen.

. Lindet [2]) stellte *Chlorgoldphosphorigsäureäther* dar, welche n einer hypothetischen Chlorgold-phosphorigen Säure, AuCl I)$_3$, ableiten. Wenn man trockene Krystalle von Chlor-hlorphosphor [3]) vorsichtig in absolutem Alkohol löst und Vasser zusetzt, so fällt ein farbloses Oel aus, welches gegen zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther*, $AuCl . P(OC_2H_5)_3$, specifisches Gewicht trotz seines hohen Goldgehaltes (fast c.) auffallender Weise nur 2,025 beträgt. Dieselbe Verg entsteht auch beim Auflösen von Chlorgold in einer ischen Lösung des Phosphorigsäure-Triäthyläthers [4]) und rch Wasser aus dieser Lösung abgeschieden. Der *Chlor-sphorigsäure-Triäthyläther* löst sich in Alkohol, Aether nzol, sowie in Ammoniak, mit welchem letzteren er *lditionsproduct* der Formel $AuCl . P(OC_2H_5)_3 . 2NH_3$ Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung bei 40° eibt dieses Additionsproduct in kleinen, farrenkrautähn- leicht zerfliefslichen Krystallen. Auch in Kalilauge ist e Aether löslich, beim Verdunsten der Lösung erhält man kein Additionsproduct, sondern neben Krystallen von ydroxyd die ursprüngliche, ölförmige Verbindung. Bei rd der Aether durch Kalilauge theilweise unter Bildung orkalium und goldsaurem Kalium (aurite de potasse) zer-eim Eindampfen zur Trockne ist diese Zersetzung eine dige; das Gold scheidet sich dann als solches aus. Der *ldphosphorigsäure-Triäthyläther* wird durch Belichtung erändert, auf dem Wasserbade kann er einige Zeit erhitzt ohne dafs er sich verändert; oberhalb 100° zersetzt er ne zu kochen und ohne sich zu verflüchtigen. — Auch in m, absolutem Methylalkohol löst sich Chlorgold-Chlor-

---

n. chim. phys. [6] 7, 128. — [2]) Compt. rend. 103, 1014; Bull. . [2] 46, 809. — [3]) JB. f. 1884, 452. — [4]) Ann. chim. phys. [3] ailton); JB. f. 1854, 562.

Benzol, am Lichte wird er nach einigen Tagen
dung von Gold etwas geschwärzt; beim Erhitze
setzt er sich. — Auch aus *Propyl-*, *Butyl-* und
Chlorgold-Chlorphosphor entstehen ölförmige un
bindungen.

Nach E. Börnstein[1]) entsteht beim Behan
mit Quecksilberoxyd und Barythydrat als ei
product *Glycerinsäure*[2]). Die Oxydation beginn
Flüssigkeit stark concentrirt und mit Barythydra
ist. Schliefslich wird filtrirt, mit Kohlensäure g
eingedampft und das nicht angegriffene Glycerin
Rückstande durch Auswaschen mit Alkohol ent
zurückbleibenden glycerinsauren Baryum wird d
Zersetzung mit Schwefelsäure die Glycerinsäure
aus derselben dargestellte *glycerinsaure Calci*
$.2\,H_2O$, bildet weifse, glänzende Krystallblättche
Glycerin wurden 43,4 Thle. Glycerinsäure erhalt

L. Storch[3]) versuchte durch Einwirkung
und einem Condensationsmittel auf *Glycerin*
Skraup'schen Chinolinsynthese[4]) nachgebildete
Basen der Pyridinreihe zu gelangen. Er e
schwefelsaures Ammoniak, welches sich bei h
dissociirt, und englische Schwefelsäure mit Gly
so ein gelblich gefärbtes, schwach ammoniak

geringe Mengen flüchtiger Basen, wohl theilweise *Oxybasen* *Hydropyridinreihe*, enthalten. Ebenso wie schwefelsaures t auch phosphorsaures Ammoniak. — Erhitzt man Glycerin oxalsaurem Ammonium, so entsteht neben Cyanammonium, ensaurem und ameisensaurem Ammoniak hauptsächlich *gas.*

Nach De Forcrand[1]) erhält man *Natriumglycerinat*, $C_3H_7O_3Na$, h Erhitzen der *Verbindung* $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O$, welche bei Einwirkung von *Glycerin* auf Natriumäthylat in alkoholischer ng entsteht, im Wasserstoffstrome auf 120°. Die *Lösungs-* *ne* dieser beiden Verbindungen ergab sich bei 16°: für $O_3Na = + 1070$ cal., für $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O = - 1080$ cal.

A. Pfungst[2]) untersuchte die Einwirkung von *Mononitro-* *an*[3]) auf *Chlorhydrine.* — Ueber einen Theil dieser Arbeit, ffend die Bildung des *Ameisensäure-Dichlorhydrinäthers* *nyldichlorhydrin*), $CH_2Cl-CH(OCHO)-CH_2Cl$, aus Glycerin-hlorhydrin und Nitromethan, sowie über die Umwandlung s Dichlorhydrinäthers in *Ameisensäure-Glycerinäther* (*Glyce-* *noformin*[4]) ist bereits[5]) berichtet worden. — Formyldichlor-n, mit in Benzol vertheiltem essigsaurem Silber auf 150° t, geht in *Acetodichlorhydrin*, $CH_2Cl-CH(OC_2H_3O)-CH_2Cl$,[6]) indem die Formylgruppe durch Acetyl ersetzt wird. Das dichlorhydrin siedet im Vacuum (unter 20 bis 25 mm Druck) twa 142°. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn α-Di-hydrin (1 Mol.) mit *Mononitroäthan* (2 Mol.[7]) 20 Stunden im Rohr auf 160 bis 170° erhitzt wird. Als Nebenproducte n sich Chlorammonium und Kohlensäure. Auch durch Ein-ng von Säureradical-Chloriden auf Formyldichlorhydrin das Formyl dieses Körpers durch andere Säureradicale er-werden. So bildet sich beim Kochen von Formyldichlor-n mit überschüssigem Benzoylchlorid neben Chlorwasserstoff Kohlenoxyd *Benzoyldichlorhydrin*, $CH_2Cl-CH(OCOC_6H_5)$

Compt. rend. **103**, 596. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 27. — [3]) JB. f. 1872, 6. — [4]) JB. f. 1869, 382. — [5]) JB. f. 1885, 769 f. — [6]) JB. f. 1871, 402 racetin). — [7]) JB. f. 1872, 288 f.; f. 1874, 330; f. 1875, 258; f. 1878, 1882, 452.

–CH_2Cl[1]), welches im Vacuum zwischen 215 bis 225° si
Nitromethan wird durch andauerndes Erhitzen mit trock
Chlorwasserstoffgas auf 130 bis 140° vollständig in Amm
(bezw. Chlorammonium) und Kohlensäure zerlegt: CH_3NO_2 +
= $NH_3HCl + CO_2$. Die Einwirkung des Nitromethans
Dichlorhydrin verläuft nach einer sehr complicirten Reactio
Langsamer wie auf das Dichlorhydrin wirkt Nitromethan (1
auf *Glycerin-α-monochlorhydrin* (2 Mol.) ein. Nach 20 stünd
Erhitzen auf 180° war neben Chlorammonium und Kohlen
ein unter 20 bis 25 mm Druck zwischen 185 bis 195° sied
Oel, das *Glycerinmonochlordiformin*, CH_2Cl–CH(OCHO)–CH_2(O
entstanden, aus welchem sich durch Verseifen mit Kalilauge
darauf folgende Destillation des Reactionsproductes mit Sch
säure Ameisensäure abscheiden liefs. — Als *Aethylenchlorh*
(1 Mol.) mit *Nitromethan* (2 bis 3 Mol.) zehn Stunden lan
200° erhitzt wurde, bildeten sich ebenfalls Chlorammonium
Kohlensäure und es konnte aufserdem ein unter 25 mm I
zwischen 145 bis 155° siedendes Oel von der Formel C_5H
gewonnen werden, welches seines hohen Siedepunktes v
(etwa 220° bei gewöhnlichem Luftdrucke[2]) als ein *Deriva*
Diäthylenalkohols, $ClCH_2$–CH_2–O–CH_2–CH_2–OCHO, aufzuf
ist, und sich durch grofse Unbeständigkeit auszeichnet. Die
bindung bildet sich stets nur in geringer Menge. — Es w
also die Hydroxylwasserstoffatome der Chorhydrine zwei- und
werthiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitrov
dungen durch das Radical derjenigen fetten Säuren er
welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässeriger
ralsäuren entstehen.

W. H. Greene[3]) veröffentlichte eine *Prioritätsreclam*
bezüglich des *Dioxyäthylmethylens* (*Methylendiäthyläther*[4]), w
gegen L. Henry gerichtet ist. Nach Greene ist das D
äthylmethylen von Henry[5]) aus Natriumäthylat und Meth

[1]) JB. f. 1865, 503. — [2]) Das kohlenstoffreichere *Aethylenacetoc*
siedet schon bei 145°. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 164. — [4]) JB. f.
490 f. (Greene, Dioxyäthylmethylenäther); JB. f. 1883, 852 (Prate
[5]) JB. f. 1885, 664 (Diäthyloxymethan).

nicht in reinem Zustande gewonnen worden. — Hierauf gnete L. Henry [1]) unter Anführung der von Ihm erhaltenen tischen Resultate, welche gut auf die Formel des *Dioxyäthyllens* stimmen.

L. Godefroy [2]) beschrieb die Darstellung einiger *gechlorten r. — Monochlorvinyläthyläther*, $CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5$, entsteht Einwirkung von Wasser und Zinkstaub, welcher durch uchen in schwefelsaures Kupfer mit einem Kupferüberzuge ıen worden ist, auf die durch Einleiten von Chlor in eine ung von Kaliumdichromat und Alkohol erhaltene *Verbin-* $C_6H_{12}Cl_2O_3$, nach der Gleichung $C_6H_{12}Cl_2O_3 + Zn_2 + H_2O$ $ZnO + HCl + C_2H_5OH + CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5$. Der Monoinyläthyläther ist eine farblose und, frisch dargestellt, behe Flüssigkeit vom Siedepunkte 123° und dem specifischen hte 1,0361 bei 19°, welche süfslich und durchdringend , sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether nd durch Absorption von Brom in den *Monochlordibromläther*, $CHClBr{-}CHBr{-}O{-}C_2H_5$, eine gelbe, bei 170 bis 180° theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, übergeführt Monochlorvinyläthyläther absorbirt auch Chlorwasserstoffıd geht dann in *Dichloräther*, $CH_2Cl{-}CHCl{-}O{-}C_2H_5$, über, wahrscheinlich mit dem Lieben'schen Dichloräther [3]) iden- Körper. Kochende Salpetersäure oxydirt den Monochlorhyläther zu Essigsäure und Monochloressigsäure. Amkalisches Silbernitrat wird durch denselben unter Bildung Silberspiegels reducirt. An feuchter Luft verwandelt sich onochlorvinyläthyläther allmählich in eine feste, glasartige von der Formel $(C_4H_7ClO)_8 . H_2O$. — Chlor wirkt auf den hlorvinyläthyläther unter Bildung von *Trichloräther*, $CHCl_2$ $l{-}O{-}C_2H_5$, ein. Der Trichloräther ist eine Flüssigkeit, an der Luft raucht, gegen 157° unter theilweiser Zer- siedet und mit Natriumäthylat *Dichloracetal* giebt. Mit der 50 procentiger Kalilösung behandelt, geht der Trichlor-

---

ull. soc. chim. [2] **45**, 337 (Corresp.). — [2]) Compt. rend. **102**, 869. — 1866, 485; f. 1867, 544.

äther über in *Dichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$, welcher bei 145° siedet, im Uebrigen die Eigenschaften des Monochlorvinyläthyläthers hat und aus welchem durch die Einwirkung von Chlor *Tetrachloräther*, $CCl_3{-}CHCl{-}OC_2H_5$ [1]), entsteht. Der Tetrachloräther siedet bei 180 bis 185°; er riecht leicht stechend und aromatisch. Bei der Behandlung mit 50 procentigem, wässerigem Kali entsteht aus ihm der *Trichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CCl{-}O{-}C_2H_5$ [2]), eine Flüssigkeit, welche gegen 160° siedet, das specifische Gewicht 1,3322 bei 19° besitzt, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und Brom sowie Chlor absorbirt. Mit letzterem zusammengebracht, liefert er den *Pentachloräther*, $CCl_3{-}CCl_2{-}O{-}C_2H_5$, eine gegen 190° siedende und an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem und aromatischem Geruche.

V. Solanina [3]) erhielt durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf *Allylalkohol* einen ungesättigten *Aldehyd*, $C_6H_{10}O$ (Siedepunkt 135 bis 138°), welcher vielleicht mit der durch Condensation des Propylalkohols entstehenden Verbindung identisch ist. Aufserdem bildeten sich Allylchlorid und Allyläther. — Derselbe [4]) stellte durch Einwirkung von 20 procentiger Schwefelsäure oder 10 procentiger Salzsäure auf Allylalkohol *Propylenglycol* [5]) dar. Dieses Glycol wird durch Jodwasserstoffsäure in *Isopropyljodid*, durch Phosphorpentachlorid in *Propylenchlorid* übergeführt.

Die Untersuchung von Bugajew und Wolkow [6]) über das Verhalten des *secundären Butylalkohols* beim Erhitzen u. s. w. ist auch in einem anderen Journale [7]) veröffentlicht worden.

A. Henninger [8]) gab in einer sehr ausführlichen Abhandlung eine Beschreibung von Derivaten des *Erythrits* und der *Ameisensäureäther* (*Formine*) mehrbasischer Alkohole. — Ueber

---

[1]) JB. f. 1866, 485; f. 1871, 389, 513 (dreifach gechlortes Chloräthyloxyäthyliden); f. 1872, 438. — [2]) JB. f. 1872, 304 (Paternò und Pisati). — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.). — [4]) Bull. soc. chim. [2] 46, 84 (Corresp.). — [5]) JB. f. 1867, 574; f. 1873, 301; f. 1879, 383; f. 1882, 643. — [6]) JB. f. 1885, 1176 f. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 45, 249 (Corresp.), mitgetheilt von Lwoff. — [8]) Ann. chim. phys. [6] 7, 209.

Theil dieser Arbeit wurde bereits[1]) berichtet. — Unter 'roducten der trockenen Destillation der Ameisensäureäther rythrits befindet sich der Ameisensäureäther (Monoformin) nicht gesättigten Glycols, des *Erythrols* (*Crotonylenglycol, roglycol*), welcher bei 191 bis 193° siedet. Um das Erythrol lieser Verbindung zu gewinnen, verseift man dieselbe mit ndem Barytwasser, fällt mit Kohlensäure, dampft das Filtrat eht mit Alkohol aus und rectificirt. Das *Erythrol*, $C_4H_6(OH)_2$, ne farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche in Wasser löst, bei 196,5° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,06165 t. Als ungesättigte Verbindung ist es im Stande, Brom Chlor zu binden. Die *Diacetylverbindung* des *Erythrols* *roldiacetin*), $C_4H_6(OC_2H_3O)_2$, siedet bei 202 bis 203°. Das erwähnte *Monoformin* des *Erythrols*, $C_4H_6(OH, OCHO)$, m übrigens etwas Diformin, $C_4H_6(OCHO)_2$, beigemischt efert, mit Wasser auf 200 bis 210° erhitzt, Kohlensäure twas *Crotonaldehyd* (Siedepunkt 100 bis 103°). Das *Cro-* *n* (*Erythren*), C_4H_6, dessen Bildungsweise früher[2]) erwähnt , ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenichem, sehr intensivem Geruch, welche sich als ungesättigte ndung mit 4 Atomen Brom lebhaft zu *Crotonylentetrabromid*, Br_4, verbindet. Letzterer Körper krystallisirt aus kochendem ol in rhombischen, durchsichtigen, glänzenden Blättchen Schmelzpunkte 115 bis 116°. — Von dem Crotonaldehyd ich dessen gleichzeitig entstandenes Isomeres, das *Dihydro-* *an*, C_4H_6O [3]), durch fractionirte Destillation trennen. Das rofurfuran ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt nd dem spec. Gewicht 0,9663 (0,9684) bei 0°. Die Verng ist sehr beständig; beim Erhitzen mit concentrirter sung auf 180° wird sie nicht angegriffen, mit Brom ver- sie sich zu *Dihydrofurfurandibromid*, $C_4H_6OBr_2$, welches 20 mm Druck bei 95° siedet und in einer Kältemischung er bei 12° schmelzenden Masse erstarrt. — Mit concen-

---

JB. f. 1884, 937; vgl. auch JB. f. 1873, 333; f. 1874, 306, 549. — f. 1884, 937; vgl. JB. f. 1863, 507 (Caventou). — [3]) JB. f. 1884, 937.

trirter Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor erhitzt, geht das Dihydrofurfuran quantitativ in das schon von de Luynes[1]) dargestellte *secundäre Butyljodid* (Siedepunkt 120°) über. Läfst man Dihydrofurfuran tropfenweise auf Phosphorpentachlorid fliefsen, so entsteht *Furfuran* (Siedepunkt 31,4 bis 31,6°) gemäfs der Gleichung $C_4H_6O + PCl_5 = 2HCl + PCl_3 + C_4H_4O$. Das Furfuran ist mit dem *Tetraphenol* von Limpricht[2]) identisch und verbindet sich mit Brom zu zwei Bromverbindungen: *Furfuranmonobromid* und *Furfurandibromid*. Letzteres, $C_4H_2OBr_2$[3]), siedet unter 30 mm Druck bei 64 bis 66° und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 5°. — Die Constitution des Furfurans wird durch die Formel O=[-CH-CH=CH-CH-][4]) dargestellt. — Das erste *Anhydrid des Erythrits*, das *Erythran*, $C_4H_8O_3$, findet sich, wie bereits mitgetheilt[5]), theils in der zwischen 200 und 270° nach der Destillation des Erythrolmonoformins übergehenden Flüssigkeit, theils im Destillationsrückstande. Man destillirt im Vacuum, verseift mit heifs gesättigtem Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, concentrirt das Filtrat durch Destillation im Vacuum und fällt das ameisensaure Baryum durch absoluten Alkohol. Jedoch gelang es auch durch oft wiederholtes Rectificiren im luftleeren Raume nicht, ein constant siedendes Product zu erhalten; die Hauptmenge destillirte unter 24 bis 25 mm Druck von 150 bis 158°. Das so erhaltene Erythran geht beim 12 stündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100 bis 110° in *Erythritdichlorhydrin* (S. 1177) über. Erythran entsteht auch beim Erhitzen von Erythrit mit verdünnter Schwefelsäure, sowie in geringer Menge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Erythrit. Es siedet unter 18 mm Druck bei 154 bis 155°. — Das *zweite Anhydrid des Erythrits*, $C_4H_6O_2$, entsteht bei der Darstellung des Diäthylerythrits und krystallisirt in schönen, ortho-

---

1) JB. f. 1862, 479; f. 1863, 503. — 2) JB. f. 1870, 538. — 3) Vgl. JB. f. 1885, 1178 (α-Dibromfurfuran). — 4) Dieselbe entspricht jedoch nicht, wie in der Abhandlung angegeben, der üblichen Thiophenformel S=[-CH=C-CH=CH-] [*W. S.*]. — 5) JB. f. 1884, 937.

ischen Blättchen, welche bei 175° schmelzen. Dieselbe ndung wird auch durch Einwirkung von Natronhydrat auf ritdichlorhydrin erhalten [1]). — Das *Erythritmonochlorhydrin*, $Cl(OH)_3$ [2]), krystallisirt in platten Nadeln vom Schmelze 65 bis 66°; es löst sich in Alkohol, ist aber unlöslich in -freiem Aether. — *Erythritdichlorhydrin*, $C_4H_6Cl_2(OH)_2$ [2]), et sich aus kochendem Aether, in welchem es wenig lös-t, in kleinen Krystallen, aus Wasser in grofsen, glänzenden llen ab, ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 126,5°, wie de Luynes [3]) angiebt, bei 145°, und siedet unter einem von 30 mm bei 152°. — *Erythrittetrachlorhydrin* oder *Cro-tetrachlorid*, $C_4H_6Cl_4$, entsteht beim Einleiten von Croto-ämpfen in Tetrachlorkohlenstoff, welcher mit Chlor gesättigt er besser, indem man 10 g Erythrit mit 80 g Phosphor-hlorid, welche in 50 g Tetrachlorkohlenstoff vertheilt sind, m Wasserbade erhitzt. Nach 15 Stunden wird das bis ebergehende im Vacuum abdestillirt und der Rückstand uem im geschlossenen Gefäfse auf 150° erhitzt. Dann an Wasser hinzu und destillirt im Vacuum. Aus der unter Drucke von 50 mm zwischen 130 bis 140° siedenden Flüssig-eiden sich beim Abkühlen Krystalle aus, welche durch lisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden können. *ythrittetrachlorhydrin* (*Crotonylentetrachlorid*) bildet lange, iechende Prismen vom Schmelzpunkte 72,5 bis 73°. — *erythrit*, $C_4H_6(OH)_2(OC_2H_5)_2$, läfst sich durch Einwirkung triumäthylat in alkoholischer Lösung auf das Dichlor-bei Wasserbad-Temperatur gewinnen. Es schmilzt bei d siedet unter 35 mm Druck bei 152°. — Erhitzt man nit der vierfachen Menge Ameisensäure (specifisches Ge-,16) einige Stunden lang zum Sieden, so entsteht eine g von *Mono-* und *Diameisensäureäther* des *Glycols*, $H, OCHO)$ und $C_2H_4(OCHO)_2$, welche sich nach mehreren

---

zybytek (JB. f. 1884, 936) erhielt den Körper $C_4H_6O_2$ aus Ery-orhydrin und Kalihydrat als eine farblose, bei 138° siedende it. — [2]) In der Originalarbeit stehen die nicht richtigen Formeln Cl und $C_4H_8(OH)_2Cl_2$. — [3]) JB. f. 1864, 498.

Destillationen als eine bei 175,5° siedende Flüssigkeit er
läfst. In ähnlicher Weise bildet sich beim Erhitzen von Gl
mit Ameisensäure eine Mischung von *Ameisensäureäthern*
Glycerins.

J. Bongartz[1]) machte eine Mittheilung über die Bi
von *Aethenyltrisulfid*, $CH_3-C\equiv S_3\equiv C-CH_3$. Diese Verbindung
steht bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink
Thiacetsäure[2]) unter langsamer Entwickelung von Schwefelw
stoff und Bildung von Essigsäure. Man erhält sodann Kry
welche von anhaftendem Schwefelzink durch Waschen mit
säurehaltigem Wasser, von anderen Nebenproducten durch K
mit Kalilauge befreit und dann aus heifsem Alkohol umkr
lisirt werden. Das *Aethenyltrisulfid* (Schmelzpunkt 224 bis
bildet farblose Krystalle, welche leicht in Aether und Chlor
schwer in heifsem Alkohol löslich, in Wasser aber unlöslich
Der Körper entsteht nach den Gleichungen: I. $4CH_3-C$
$= 2CH_3-CSSH + 2CH_3-COOH$; II. $2CH_3-CSSH = C$
$+ H_2S$, indem die Thiacetsäure zuvor in Dithioessigsäure
Essigsäure zerfällt. Alkoholisches Kalihydrat und alkoholi
Kaliumsulfhydrat wirken auf das Trisulfid nur wenig ein;
Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat entsteht ein st
artiger Körper.

J. Rosenberg[3]) hat, wie früher das *Tribromthiophen*[4])
auch das *Trichlorthiophen*, $S=[-CCl=CCl-CCl=CH-]$,[4])
gestellt. Dasselbe entsteht in geringer Menge neben *Tetra*
thiophen[5]), wenn man in die Nebenfractionen von der Darst
des *Dibromthiophens*[6]) anhaltend Chlor einleitet. Das rohe
rirungsproduct wird durch Kochen mit alkoholischem Kali
nigt, und läfst sich durch öfteres Fractioniren schliefslich rein
206 bis 207° siedendes *Trichlorthiophen*, ein schweres Oel, w
die Indopheninreaction[7]) beim Erwärmen zeigt, gewinnen.
Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure in der

---

[1]) Ber. 1886, 2182. — [2]) JB. f. 1867, 392. — [3]) Ber. 1886, 650. —
f. 1885, 1189. — [5]) vgl. JB. f. 1884, 914 (Weitz: Chlorverbindung
Thiophens). — [6]) JB. f. 1883, 1770; f. 1884, 913; f. 1885, 1186 f. —
f. 1879, 479; f. 1882, 408; f. 1883, 851, 1769 f.

n Tribromthiophen angegebenen Weise [1]) bilden sich unter
ren der sich grün färbenden Mischung weifse, glänzende
lle. Beim Behandeln der Masse mit Wasser hinterbleibt
ystallinischer Körper, das *Trichlorthiophensulfosäureanhy-*
$[C_4Cl_3S]_2=[-SO_2-O-SO_2-]$, welches in Wasser, Alkohol
ther fast unlöslich, in Benzol leichter löslich ist und durch
Kochen mit Wasser, besser mit Alkalien, in die *Trichlor-*
nsulfosäure, $C_4Cl_3S(SO_3H)$, bezw. deren Salze übergeht.
andelt man Trichlorthiophen mit rauchender Salpetersäure,
teht das Derivat: *Mononitrotrichlorthiophen*, $C_4Cl_3(NO_2)S$,
aus kochendem Alkohol beim Erkalten in röthlichgelben,
en Nadeln auskrystallisirt. Der Nitrokörper schmilzt bei
l ist leicht in Aether und Benzol, schwieriger in Alkohol

Willgerodt [2]) erhielt *Tetrachlorthiophentetrachlorid*
lortetramethylensulfid), C_4Cl_8S, indem Er *Monojodthiophen* [3])
roform löste und Chlor einleitete, wobei viel Salzsäure
und sich Jod ausschied. Letzteres wurde durch Natron-
ntfernt und die Chloroformschicht verdunstet. Der zurück-
den, schmierigen, mit Nadeln durchsetzten Masse wurde
aftende Oel mittelst kaltem Alkohol entzogen und wurden
kständigen, fast farblosen Krystalle aus kaltem Chloroform
tallisirt, aus welchem sie in grofsen, dicken Prismen oder
anschossen. Das *Tetrachlorthiophentetrachlorid* schmilzt
tzt gegen 215°, hat einen scharfen, durchdringenden Ge-
fst sich anscheinend ohne Zersetzung sublimiren und löst
cht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff,
und Alkohol.

Meyer [4]) veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über neue
nlinge des *Thiophens* [5]), welche Er zusammen mit Seinen
n ausführte. Aus den diesen Abhandlungen vorausge-
n Bemerkungen sei Folgendes hervorgehoben. Nach
und Pendleton sind die *α*- und die *β*-*Thiophensäure*,

. f. 1885, 1189. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 150. — [3]) JB. f. 1884, 918,
885, 1572. — [4]) Ber. 1886, 628. — [5]) JB. f. 1883, 1770; f. 1884,
1885, 1179 bis 1186

aus denen der β-Säure wieder β-Thiophensäure, –
noch nicht beobachtete Art von Isomerieerschei
vielfachen Versuchen zur Darstellung von *Thiophe*
wurde immer nur die bereits bekannte $\beta\beta$-Th
säure, S=[–C(COOH)=CH–CH=C(COOH)–], [2]) r
meres derselben erhalten. Diderivate des Thioph
Sauerstoffzufuhr eine neue Dicarbonsäure hätten
wurden durch Oxydation vollständig zerstört.
suchten V. Meyer und W. Mansfeld, ausge
äthylendisulfid, S=[–CH_2–CH_2–S–CH_2–CH_2–], z
der Formel S=[–CH=CH–S–CH=CH–], und
A. Kaiser, ausgehend vom Aethylenchlorhydrin,
dargestellten Verbindung, S(CH_2–CH_2–OH)$_2$, zu
von der Formel CH_2=[–CH=CH–S–CH=CH–] zu
betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschloss
Schleicher, sowie Muhlert fanden, dafs die *K*
phenreihe, welche Fettsäureradicale enthalten, d
säure einerseits in *Fettsäuren* und *Sulfosäuren*
andererseits in *ketonartige Säuren* gespalten werd

L. Gattermann und M. Römer [3]) untersu
wirkung von *Acetylchlorid* auf halogensubstitu
Wirken 15 g Chloraluminium auf ein Gemisch vo
thiophen [4]), 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroïn ei
viel Chlor- und Bromwasserstoff und es entsteht
Masse, welche nach dem Abgiefsen des Ligroïns
Wasser versetzt wird. Das Chloraluminium löst

durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von ohle gereinigt werden. Man erhält so das *Monobromaceto-*, $C_4H_2S=[-Br,-COCH_3]$, farblose, derbe Nadeln von n Lichtbrechungsvermögen, welche bei 94° schmelzen, sich in heifsem, schwieriger in kaltem Alkohol lösen und mit dampf leicht flüchtig sind. Bei der beschriebenen Reac- t also auffallender Weise ein Bromatom durch die Acetyl- verdrängt worden. — Das durch Einwirkung von salz- Phenylhydrazin, geschmolzenem essigsaurem Natrium asser auf das Keton entstehende *Monobromacetothiënon-hydrazid*, $C_4H_2S=[-Br,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, krystallisirt aus l in schwach gelb gefärbten Tafeln, welche bei 122° unter ung schmelzen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxy- Monobromacetothiënon zu *Monobromthiophensäure*, C_4H_2S -COOH]. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether rmem Wasser, in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. stallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, sublimirt n farblosen, perlmutterglänzenden Spiefsen und schmilzt ,5°. — Durch Acetylirung von Monobromthiophen [1]) bei art von Chloraluminium erhält man *dasselbe Monobrom-non* wie aus Dibromthiophen; dagegen bildet sich aus thiophen [2]) und Acetylchlorid bei Gegenwart von Chlor- um nur eine geringe Menge *Tetrabromthiophen* [3]). — *Mono-thiënon*, $C_4H_2S=[-J,-COCH_3]$, läfst sich aus *Di-* und *hiophen* [4]) durch Acetylirung in der vorstehend für Di- ophen beschriebenen Weise leicht erhalten. Der Körper isirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, schmilzt ° und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das *acetothiënon-Phenylhydrazid*, $C_4H_2S=[-J,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, sich aus Alkohol in gelben, bei 134° unter Zersetzung nden Tafeln aus. — Die durch Oxydation mit über- saurem Kalium in alkalischer Lösung aus Monojodaceto- entstehende *Monojodthiophensäure* besitzt ein schwer

f. 1883, 1770; f. 1885, 1187. — [2]) JB. f. 1885, 1189. — [3]) JB. f. . — [4]) JB. f. 1884, 918.

lösliches *Ammoniumsalz*, C_4H_2S=[–J, –COONH$_4$], welch Wasser in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln kryst Die aus dem Ammonsalze abgeschiedene *Monojodthioph* C_4H_2S=[–J, –COOH], krystallisirt aus Wasser in seideglän farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, welche in s glänzenden Tafeln sublimiren. — *Monochloracetothiënon*, =[–Cl, –COCH$_3$], aus Monochlorthiophen [1]) entsprechen Bromketon gewonnen, wird am besten durch Destillat Wasserdampfstrome gereinigt. Es krystallisirt aus Alko Aether in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 52°. — Da *chloracetothiënon-Phenylhydrazid*, C_4H_2S=[–Cl, –C(N$_2$HC$_6$H krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Tafeln und schmilzt unter Zersetzung. Durch alkalische Kaliumpermangan wird das Monochloracetothiënon zu *Monochlorthiophensäure* =[–Cl, –COOH], oxydirt, welche sich in heifsem Wasser schwer löst und aus demselben in farblosen Nadeln vom S punkt 140° krystallisirt. Die Säure sublimirt leicht in Spiefsen.

E. Schleicher hat früher [2]) nachgewiesen, dafs β *thiophen* [3]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in phensäure [4]) übergeht. Da nun A. Peter [5]) durch ge Oxydation des Acetothiënons die *Thiënylglyoxylsäure* [6]) hatte, so versuchte E. Schleicher [7]) durch gelinde O des Aethylthiophens in verdünnter Lösung und in der dem nach der Gleichung $C_4H_3S(CH_2–CH_3) + 2O = C_4H_3S($ entstehenden Acetothiënon zu gelangen. Auf 2 g Aethyl liefs Er 3,8 g Kaliumpermanganat und 8 g Natron, in Wasser gelöst, einwirken und erhielt derart neben viel griffenem Aethylthiophen und *β-Thiophensäure* (Schm 126,5°) in der That eine geringe Menge *Acetothiënon*, durch Ueberführung in das von Peter [8]) zuerst da *Thiënylmethylacetoxim* als solches erkannt wurde.

---

[1]) JB. f. 1884, 914. — [2]) JB. f. 1885, 1187. — [3]) JB. f. 1884, 92 1187. — [4]) JB. f. 1884, 1053, 1135; f. 1885, 1196. — [5]) JB. f. 188 [6]) JB. f. 1885, 1196, 1634. — [7]) Ber. 1886, 671. — [8]) JB. f. 1884,

Demuth[1]) stellte ein dem *Thioxen* Messinger's (ββ-*ylthiophen*)[2]) *isomeres Thioxen* dar, indem Er γ-*Thiotolen*[3]) und das γ-Jodthiotolen dann mit Methyljodid und Na-in ätherischer Lösung unter Kühlung zusammenbrachte. Beendigung der Reaction wurde der Aether verjagt und ckstand fractionirt, wodurch ein von 138 bis 140° (corr.) les *isomeres Thioxen* vom spec. Gewichte 0,9777 bei 21° n wurde. Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte eine *isomere* Thiophendicarbonsäure[4]) nicht erhalten , sondern das isomere Thioxen wurde fast vollständig ver-; es bildete sich nur eine kleine Menge harziger Neben-te.

rselbe[5]), welcher bereits früher[6]) aus γ-*Methylaceto-*[6]) eine Thiotolenmonocarbonsäure erhalten hatte, ver-durch vollständige Oxydation des erwähnten Thiënons zu Thiophendicarbonsäure zu gelangen, welche ihrer Ent-gsweise nach von der bekannten ββ-Thiophendicarbon-S=[-C(COOH)=CH-CH=C(COOH)-][7]), hätte verschieden issen. Indessen erhielt Er durch Oxydation des γ-Methyl-iënons mit verschieden grofsen Mengen von übermangan-Kalium stets nur eine *Thiotolenmonocarbonsäure*, C_4H_2S= -COOH], welche aus siedendem Wasser in langen, farb-Nadeln vom Schmelzpunkte 144 bis 145° krystallisirte. *lbersalz*, $C_4H_2S(CH_3, COOAg)$, bildet kurze, farblose ı, das *Kalksalz*, $[C_4H_2S(CH_3)COO]_2Ca . 4H_2O$, erhält cht durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit theiltem Kalkspath. Auch durch Oxydation der Thiotolen-rbonsäure selbst mit Kaliumpermanganat konnten nur eines in Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen , welcher vor 250° nicht schmolz und seiner geringen wegen auf seine Identität mit einer Thiophendicarbon-icht geprüft werden konnte. — Mit der von Paal[8]) aus

---

r. 1886, 1857. — [2]) JB. f. 1885, 1186, 1198 f.; 1202. — [3]) JB. f. 5. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1199 f., sowie diesen JB. S. 1180 (V. Meyer). . 1886, 679. — [6]) JB. f. 1885, 1636. — [7]) JB. f. 1885, 1188 f., 1199 f., [8]) JB f. 1885, 1203.

Thiophendicarbonsäure zu gelangen. *Monojodäthylac*
$C_4HS(C_2H_5)J(COCH_3)$, bildet sich bei der Einwi
Acetylchlorid auf Jodäthylthiophen bei Gegenwart v
aluminium, wobei sich viel Jod ausscheidet, als ein h
Oel, welches sich beim Fractioniren zersetzt und nac
gebnisse der Analyse als ein Gemenge von Jodäthylac
mit *ββ-Aethylacetothiënon* zu betrachten ist. — Auch
tyliren des *Monobromäthylthiophens* (siehe unten) sch
viel Brom aus und es entsteht kein einheitlicher Körpe
ein Gemisch von *Monobromäthylacetothiënon*, $C_4HS(C_2H_5)B$
und *ββ-Aethylacetothiënon*; das Reactionsproduct ist
ein braunes Oel. — Das bisher noch nicht dargeste
bromäthylthiophen, $C_4H_2SBrC_2H_5$ [1]), entsteht neben
bromäthylthiophen bei vorsichtigem Zusammenbringen v
thiophen mit gesättigtem Bromwasser. Das Einwirkun
wird mit alkoholischem Kali gekocht, die Lösung in W
gossen, das Monobromäthylthiophen, ein schwach gelb
abgehoben und fractionirt; es siedet unter theilw
setzung bei 195°. — Das vorstehend erwähnte unreine
acetothiënon und das Bromäthylacetothiënon wurden
scher Kaliumpermanganatlösung oxydirt und die nicht
Zustande erhaltenen jodirten und bromirten Säuren mi
amalgam reducirt. Es entstanden derart halogenfreie Sä
Silbersalze, mit Methyl- resp. Aethyljodid behandelt

gen. Die Versuche, ein Isomeres dieser Säure zu erhalten, also nicht gelungen[1]).

Ernst[2]) führte den Beweis, dafs der Thiophenkern vier stoffatome aufzunehmen vermag, durch die Reduction der *ndicarbonsäure*[3]). Zur Gewinnung dieser Säure acetylirte α-Thiotolen und oxydirte das erhaltene *Acetylthiotolen acetothiënon*[4]), vom Siedepunkt 225 bis 233°] mit Kalium-ganat in alkalischer Lösung. Dann wurden 2 Thle. der en Thiophendicarbonsäure mit 1 Thl. Natriumhydroxyd g Wasser gelöst, mit 30 Thln. vierprocentigem Natrium-n versetzt und etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade . Die Flüssigkeit wird vom Quecksilber abgegossen, mit ausgezogen, mit Salpetersäure neutralisirt, die entstandene ure in Form ihres Silbersalzes ausgefällt, dieses ausge-, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat ein-t. Man erhält derart *Tetrahydrothiophendicarbonsäure*, (COOH)–CH_2–CH_2–CH(COOH)–], welche durch Um-siren aus Wasser leicht rein erhalten werden kann und (corr.) schmilzt. Nach Klein bildet dieselbe gelblich-afelförmig entwickelte Krystalle eines optisch zweiaxigen t des monoklinen) Systems. Die Säure besitzt alle Eigen-einer Hydrosäure; sie scheidet aus ammoniakalischer ung beim Erwärmen Silber ab, schmeckt stark sauer ert, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, eine der g $H_4 \equiv C_4H_2S(COOH)_2 + H_2SO_4 = C_4H_3S(COOH) +$ $SO_2 + CO$ entsprechende Menge Kohlenoxyd. Die Säure sich also gegen Schwefelsäure wie die *Hydrophtalsäure* äbe und Born[5]) sowie die *Hydrobenzolcarbonsäuren* 's[6]). — Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung ahydrothiophendicarbonsäure mit trockenem Salzsäuregas

---

der Originalarbeit sind die Derivate des *Aethylacetothiënons*, $_5$, $COCH_3$), einige Male als Derivate des *Aethylmethylacetothiënons* worden. (*W. S.*) — [2]) Ber. 1886, 3274. — [3]) JB. f. 1885, 1188, [4]) JB. f. 1885, 1635. — [5]) JB. f. 1866, 411. — [6]) JB. f. 1869, 584 lithsäure); JB. f. 1870, 703; f. 1871, 653; f. 1873, 634 (Tetrahydro-).

krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppchen,
$C_4H_6S(COOAg)_2$, ist ein weißes Pulver.

Derselbe[1]) hat vergebens versucht, durch
von Synthesen, welche in der Benzolreihe zum
Anthrachinon führen, ein *Anthracen* der *Thioph*
winnen. Durch Einwirkung von o-Toluylsäurechlori
und Chloraluminium erhielt Er ein *Keton*, C_6H_4(C
als ein farbloses, nicht ganz ohne Zersetzung flüch
Benzoylchlorid und Theerthiolen bei Gegenwart v
nium entstand ein *Keton*, $C_6H_5CO(C_4H_2S, CH_3)$.
lieferten mit Hydroxylamin *Acetoxime*, gaben beim
ab, bildeten aber dabei keine anthracenartigen K
verharzten vollständig. — Durch Reduction der
säure [2]) mit Natriumamalgam in der Kälte läßt si
glycolsäure, $C_4H_3S(CHOH, COOH)$, die Mandels
phenreihe, erhalten. Dieselbe ist in Wasser, Alko
löslich, krystallisirt aus Benzol in weißen Nadeln
bei der Destillation und schmilzt bei 115°. Du
der Säure (beim Kochen mit Braunstein) entsteht e
aldehyd [3]). Näher untersucht wurden das in Was
liche *thiënylglycolsaure Baryum* und *Calcium*, sow
glycolsaure Silber, ein weißer Niederschlag. Mit
Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gekoc
Thiënylglycolsäure über in *Thiënylessigsäure*, C_4H_3

lle vom Schmelzpunkte 76°. Das *thiënylessigsaure Baryum*, Krystalle, ist in Wasser löslich, das *thiënylessigsaure* ist ein weifser Niederschlag.

. Schleicher[1]) stellte das *Isopropylthiophen*, C_4H_3S- $H_3)_2$, nach der Methode von Friedel und Crafts[2]) dar Einwirkung von Isopropylbromid und Chloraluminium auf sung von Thiophen in Petroleumäther. Nach Beendigung action wird der Petroleumäther abgegossen, das dickflüssige kungsproduct durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt rch Wasserdampf ein farbloses Oel übergetrieben, welches ther aufgenommen wird. Aus dem Rückstande der äthe- Lösung kann man durch wiederholtes Fractioniren geringe 1 *Isopropylthiophen* vom Siedepunkte 153 bis 154° (corr.) m spec. Gewichte 0,9695 bei 16°[3]) erhalten. Mischt man Iso- hiophen und Phenanthrenchinon mit Eisessig und setzt con- te Schwefelsäure hinzu (Laubenheimer'sche Reaction[4]), teht eine schöne stark violettrothe Flüssigkeit, welche auf von Wasser mifsfarbig wird und dann an Aether keinen n Farbstoff abgiebt. Durch dieses Verhalten unterscheidet ıs Isopropylthiophen wesentlich von den anderen Homo- les Thiophens mit normalen Seitenketten.

Muhlert[5]) gelangte auf folgende Weise zum *Diäthyl-*. Er stellte aus Jodthiophen[6]) mittelst der Fittig'- ynthese *Aethylthiophen*[7]), am letzterem das *Monojodäthyl-*[8]) dar, liefs auf 20 g Jodäthylthiophen und 20 g Aethyljodid rium, in wasserfreiem Aether vertheilt, unter sehr sorg- Kühlung einwirken und destillirte nach Beendigung action ab. Durch wiederholte Fractionirung des Roh- es wurde schliefslich reines, bei 181° (corr.) siedendes *thiophen*, $C_4H_2(C_2H_5)_2S$, vom spec. Gewichte 0,962 bei zogen auf Wasser von gleicher Temperatur) erhalten. beute ist eine schlechte. Die Darstellung *reiner* Brom-

r. 1886, 672. — [2]) JB. f. 1877, 320 f. — [3]) Nach V. Meyer und B. f. 1884, 922) hat das normale Propylthiophen bei 16° das speci- wicht 0,974. — [4]) JB. f. 1875, 502. — [5]) Ber. 1886, 633. — [6]) JB. 18. — [7]) JB. f. 1884, 922; f. 1885, 1187. — [8]) JB. f. 1885, 1187.

und Nitroderivate des Diäthylthiophens ist noch nicht gelu — *Acetodiäthylthiënon*, $C_4HS\equiv[=(C_2H_5)_2,-COCH_3]$, läfst sic halten, wenn 1 g Diäthylthiophen mit 0,6 g Acetylchlorid 5 g Petroleumäther vermischt und die Mischung in 30 g P leumäther, in welchem 2 g Chloraluminium vertheilt sind, tröpfelt wird. Das zähflüssige Einwirkungsproduct wird Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Oel durch Destill mit Wasserdampf gereinigt. Das *Acetodiäthylthiënon* siedet zersetzt gegen 250° und geht beim Kochen seiner alkoholis Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxy *Diäthylthiënylacetoxim*, $C_4HS\equiv[=(C_2H_5)_2,-C(NOH)CH_3]$, Beim Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser, Ausz mit Aether und Verjagen des letzteren hinterbleibt das Acet als gelbliches, bei hoher Temperatur ziemlich unzersetzt dest bares Oel.

K. Krekeler[1]) hat Thiophenderivate mit tertiären Wa stoffatomen in der Seitenkette dargestellt. *Isobutyrothi* $C_4H_3SCOC_3H_7$, entsteht nach der von A. Peter für das A thiënon angegebenen Methode[2]) aus Isobuttersäurechlorid Thiophen bei Gegenwart von Chloraluminium. Es ist ein schw wasserhelles Oel vom Siedepunkte 232° (corr.), welches sich Hydroxylamin zu *Isopropylthiënylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)CH(C$ weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte bis 108°, vereinigt. Bei der Oxydation des Isobutyrothië mit 0,3 procentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte b sich kein Ketonalkohol, sondern nur *β-Thiophensäure* (Schn punkt 126,5°[3]); der gröfste Theil des Ketons bleibt unverän Erwärmt man Isobutyrothiënon mit dem doppelten Volum co trirter Schwefelsäure, bis schweflige Säure entweicht, so stehen nach der Gleichung $C_4H_3SCOC_3H_7 + SO_4H$ $C_4H_3S(SO_3H) + C_3H_7COOH$ Isobuttersäure und *Thio monosulfosäure*, welche letztere theilweise weiter in *Thio disulfosäure* übergeht. — Entsprechend dem Isobutyrothi

---

[1]) Ber. 1886, 674. — [2]) JB. f. 1884, 1052. — [3]) JB. f. 1884, 1 f. 1885, 1187, 1196, 1377.

aus Thiophen und Propionsäurechlorid *Propiothiënon*, $SCOC_2H_5$, ein farbloses Oel vom Siedepunkte 228° (corr.), stellt. Das aus Propiothiënon und Hydroxylamin gene *Aethylthiënylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)C_2H_5$, krystallisirt inzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56°. Bei xydation mit kalter, sehr verdünnter Kaliumpermanganat- läfst sich aus dem Propiothiënon ebenfalls nur *β-Thio-äure* erhalten. Concentrirte Schwefelsäure spaltet Propio-n in Propionsäure und *β-Thiophensulfosäure*, welche leicht *Thiophensulfochlorid*[1]) übergeführt werden kann. Kocht *Acetophenon* mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen ësäure und Benzolsulfosäure. Dagegen zerfällt, wie von swig nachgewiesen, *Acetothiënon* durch concentrirte felsäure in Thiophensulfosäure und Essigsäure; es ver- sich also die *Ketone* des Benzols und Thiophens gegen felsäure durchaus verschieden.

ach einer Mittheilung von C. Paal[2]) entstehen *Oxythio-rivate*, wenn man *γ-Ketonsäuren* mit Phosphorpentasulfid . So bildet sich aus *β-Benzoylisobernsteinsäure*[3]) oder *ylpropionsäure* und Phosphorpentasulfid das *Phenyloxy-n (Phenylthiënol)*, $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$, aus *opropionsäure (Lävulinsäure*[4]) und Phosphorpentasulfid das *otolen (Methyloxythiophen, Thiotenol)*, $S=[-C(CH_3)=CH-CH=$ $)-]$, welches aus seiner Lösung in Alkalilaugen durch säure unverändert ausgefällt wird. Entsprechend der tion von Phenol und Kresol durch Phosphortrisulfid zu und Toluol[5]) wird das Oxythiotolen durch Phosphor-d in *Thiotolen (Methylthiophen)* übergeführt[6]).

. Kues und C. Paal[7]) machten nähere Mittheilungen die vorstehend erwähnte *Synthese* des *Oxythiotolens (Thio-* und des *Thiotolens*. Zur Darstellung des Oxythiotolens,

---

JB. f. 1884, 1313. — [2]) Ber. 1886, 551. — [3]) JB. f. 1883, 1122; f. 1885, - [4]) JB. f. 1877, 691; f. 1878, 718. — [5]) JB. f. 1883, 875 (Geuther). gl. JB. f. 1885, 1182 (Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure lhard und Erdmann), sowie die folgende Abhandlung. — [7]) Ber. 5.

$CH_3(C_4H_2S)OH$, werden 3 Thle. Lävulinsäure und 2 Thle Phosphorpentasulfid im Oelbade erwärmt, wobei unter starkem Aufschäumen bei 130 bis 140° ein gelbes Oel destillirt, welche sodann mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das erhalten fast farblose Oel, welches noch etwas Thiotolen enthält, wir durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume vollend gereinigt. Das *Oxythiotolen* (*Thiotenol*), von welchem man etwa 30 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält, ist ein fa farbloses, leicht bewegliches Oel, welches sich schwer in Wasse in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löst. Au seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge wird es durch Säure auch durch Kohlensäure, unverändert ausgefällt. Es ist ziemlic unbeständig und wird durch Licht und Luft bald gelb bis brau gefärbt. Bei gewöhnlichem Luftdrucke siedet die Verbindun unter Zersetzung, im luftverdünnten Raume dagegen unter 40 m Druck unzersetzt bei 85°. Mit Isatin und Schwefelsäure gie das Oxythiotolen eine schön bordeauxrothe Farbenreaction. De *Essigsäureäther des Oxythiotolens*, $(CH_3, C_4H_2S)-COOCH_3$, en steht beim Kochen von 1 Thl. Oxythiotolen mit 2 Thln. Essi säureanhydrid als ein schwach gelb gefärbtes, bei 208 bis 21 siedendes Oel, welches durch siedende Natronlauge rasch ve seift wird. — *Thiotolen* (*Methylthiophen*), $C_4H_3S(CH_3)$, läfst si durch Erhitzen von 2 Thln. Lävulinsäure mit 3 Thln. Phospho trisulfid erhalten. Das Destillat wird mit Natronlauge behande das auf der alkalischen Lösung schwimmende Thiotolen ab hoben und durch fractionirte Destillation über Natrium gerein Die alkalische Lösung enthält das gleichzeitig entstandene Ox thiotolen, welches aus derselben durch Ansäuern und Destillati im Wasserdampfstrome leicht abgeschieden werden kann. B handelt man das Oxythiotolen mit Phosphortrisulfid, so entste wie bereits erwähnt, ebenfalls Thiotolen. Das so gewonne Thiotolen ist vollständig identisch mit dem von Meyer u Kreis aus Jodthiophen dargestellten *Methylthiophen*[1]). Be Behandeln mit Brom giebt es ein *Tribromthiotolen*, welches d

[1]) JB. f. 1884, 923.

gli gewonnenen *Tribrommethylthiophen* [1]) vollkommen

A. v. Schweinitz [2]) untersuchte das *Octylthiophen* und seiner Derivate. — *Octylthiophen*, $C_4H_3S(C_8H_{17})$, wird Einwirkung von Octylbromid und Natrium auf Monojod-n in ätherischer Lösung dargestellt. Aus dem zuerst nen Oele, welches durch *Dioctyl* verunreinigt ist, läfst sich nehrmaliges Fractioniren reines, bei 257 bis 259° siedendes iophen erhalten, welches sich leicht in Aether löst, mit threnchinon und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche n [3]) giebt und das spec. Gewicht 0,8118 (bezogen auf von 20,5°) besitzt. Beim Schütteln mit Bromwasser ent-us dem Octylthiophen das *Monobromoctylthiophen*, C_4H_2S $-C_8H_{17}$], ein Oel vom Siedepunkte 285 bis 290°, welches zu Blättchen erstarrt. *Monojodoctylthiophen*, C_4H_2S C_8H_{17}], bildet sich bei der Einwirkung von Jod und lberoxyd auf Octylthiophen. Das Quecksilberjodid wird Filtriren entfernt, das Rohproduct mit Wasserdampf t und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man er-ein gelbes Oel vom spec. Gewichte 1,2614 (bezogen auf von 20°), welches bei 0° erstarrt und nicht unzersetzt bar ist. — Beim Behandeln von Octylthiophen mit Pyro-lsäure entstand nicht Octylthiophensulfosäure, sondern *Thiophendisulfosäure*, welche mit der von Jaekel [4]) be-nen Sulfosäure identisch ist. — *Octylacetothiënon*, C_4H_2S $CH_3, -C_8H_{17}$], läfst sich nach der Vorschrift von Peter [5]) ylthiophen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid als ein g riechendes Oel vom Siedepunkte 350 bis 355° erhalten. selbe Weise, jedoch unter Anwendung der doppelten Acetylchlorid, gelangt man zu dem *Octyldiacetothiënon*, [$=(COCH_3)_2, -C_8H_{17}$], einer gelben syrupähnlichen Flüssig-lche beim Abkühlen erstarrt und in Alkohol leicht lös-Wasser unlöslich ist. Durch Oxydation des Octyldiaceto-

. f. 1885, 1196. — [2]) Ber. 1886, 644. — [3]) JB. f. 1875, 502. — JB.: Sulfosäuren der Fettreihe; vgl. auch Langer, JB. f. 1885, 3 (β-Thiophendisulfosäure). — [5]) JB. f. 1884, 1052 f.

eine gelblichweiſse Substanz, welche aus mikroskopisc
Nadeln besteht, bei 185° unter theilweiser Schwärzung sc
in kaltem Wasser fast unlöslich, in heiſsem aber löslich
thiophendicarbonsaures Baryum, $[C_4HS(C_8H_{17})(COO)_2B$
ist in heiſsem Wasser leicht löslich und krystallisirt i
Octylthiophendicarbonsaures Kupfer, $[C_4HS(C_8H_{17})(C$
$.5H_2O$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes du
felsaures Kupfer als gelbgrüner, krystallinischer Nieder
fällt. Ebenso bildet sich aus dem Ammoniumsalze und S
das *octylthiophendicarbonsaure Silber*, $C_4HS(C_8H_{17})($
$.3H_2O$, ein gelber krystallinischer, in heiſsem Wass
löslicher Niederschlag, welcher am Lichte rothbraun w
das *Zink-*, *Mangan-* und *Eisensalz* der *Dicarbonsäure* wu
stellt. *Methyloctylthiophen*, $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C$
entsteht nach der Fittig'schen Methode durch Einwi
Octylbromid und Natrium auf *ββ*-Jodthiotolen (Jodmethy
Es ist ein Oel, welches bei 270 bis 275° siedet und
kühlen erstarrt. Da es mit Dioctyl verunreinigt war,
in *Monobrommethyloctylthiophen*, $C_4HS\equiv[-C_8H_{17}, -$
übergeführt — eine hellgelbe Flüssigkeit, welche in
zu Krystallen vom Schmelzpunkte 20° erstarrt — u
durch Natriumamalgam wieder abgeschieden. Das M
thiophen bildete dann eine klare Flüssigkeit, welche

ach L. E. Levi[1]) erhält man einen dem Triphenylmethan echenden Körper der Thiophenreihe, das *Diphenylthiënyl-*, auf folgende Weise. Phosphorpentoxyd wird mit einem ge von 10 g *Benzhydrol* und 5 g Thiophen vermischt und nze 24 Stunden lang unter Luftabschlufs stehen gelassen[2]). nthese geht schon in der Kälte vor sich; die Masse er- sich stark und wird dunkelbraun. Darauf wird durch en mit Wasser Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure ent- das zurückbleibende braune Oel mit Aether ausgezogen, sung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Ver- des Aethers durch wiederholtes Fractioniren das *Diphenyl-nethan*, $CH \equiv [=(C_6H_5)_2, -C_4H_3S]$, als ein zwischen 330 und edendes Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt, en. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen Blättchen vom Schmelzpunkte 63°, welche in den üblichen smitteln leicht löslich sind. Beim langsamen Verdunsten Lösung in reinem Benzol läfst sich eine Molekular-Ver- g von *Diphenylthiënylmethan* mit *Benzol*, $(C_6H_5)_2(C_4H_3S)CH$ in derben, bei 48° schmelzenden Nadeln erhalten. Die lung verliert ihr Krystallbenzol bei längerem Stehen. — e zur Gewinnung von *Oxy-*, *Nitro-* und *Amidoderivaten* henylthiënylmethans blieben erfolglos.

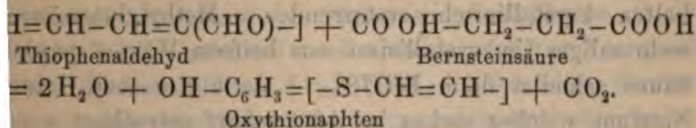
von A. Biedermann ausgeführte Synthese des *Oxy-htens* (siehe das folgende Referat) wurde von V. Meyer[3]) itgetheilt. — A. Biedermann[4]) hat das *Thiophenol* und *aphtol* der *Thiophenreihe* dargestellt. Thiophenmonosulfo- wurde in Thiophensulfosäurechlorid[6]) und dieses durch ung von Wasser und Zinkstaub in *α-Thiophenmonosulfin-* $C_4H_3S(SOOH)$[7]), resp. deren Zinksalz übergeführt. Das sulfinsaure Zink wurde in kleinen Portionen in ein Ge- on granulirtem Zink und Salzsäure eingetragen, darauf

---

r. 1886, 1623. — [2]) Vgl. JB. f. 1874, 442. Synthese des Triphenyl- aus Benzhydrol und Benzol bei Gegenwart von Phosphorpent- milian). — [3]) Ber. 1886, 1432. — [4]) Ber. 1886, 1615. — [5]) JB. f. — [6]) JB. f. 1884, 915. — [7]) JB. f. 1884, 915; vgl. auch JB. f. ; Schiller und Otto: Gewinnung der Benzolsulfinsäure.

gelb gefärbtes, bei etwa 166° siedendes, sehr un
riechendes Oel. Beim Stehen an der Luft verwandelt
einen festen krystallinischen Körper (Thiënyldisulfid?);
und Schwefelsäure giebt es eine prachtvoll violette
Essigsaures Blei, Eisenchlorid, salpetersaures Kobalt,
saures Eisenoxydul, salpetersaures Silber, schwefelsaur
und Platinchlorid erzeugen in einer alkoholischen Lö
Thiënylsulfhydrat verschieden gefärbte Niederschläge. M
körpern (*Diazobenzolchlorid*, *Diazobenzolsulfonsäure*) vere
das Thiënylmercaptan zu Azofarbstoffen, während der ents
Körper der Benzolreihe, das Phenylmercaptan, mit
bindungen nicht reagirt. — Das *Oxythionaphten* (das α
der *Thiophenreihe*) wurde — entsprechend der Synt
Isophenylcrotonsäure [1]) aus Benzaldehyd, Essigsäureanhy
bernsteinsaurem Natrium und deren Umwandlung in α-
— durch Erhitzen eines Gemenges von *Thiophenaldehy*
steinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf etwa
gestellt. Die Reactionsmasse wird in heifser Natronlau
der unveränderte Thiophenaldehyd mit Aether aufg
das Oxythionaphten aus der wässerigen Lösung durch
säure gefällt, in Aether gelöst, nach Entfernung des Ae
Wasserdampf überdestillirt, dem Destillate abermals dur
entzogen und aus demselben krystallisirt erhalten. De
des Oxythionaphtens geht diejenige der *Thiënylparacon*

em Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether entzogen
; sie wurden jedoch nicht rein dargestellt, sondern durch
Erhitzen in Oxythionaphten verwandelt. Die Bildung
ythionaphtens erfolgt nach der Gleichung:


$$\text{I=CH-CH=C(CHO)-]} + \text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$$
Thiophenaldehyd Bernsteinsäure
$$= 2H_2O + \text{OH-C}_6\text{H}_3\text{=[-S-CH=CH-]} + CO_2.$$
Oxythionaphten

rper krystallisirt aus Alkohol und Aether und sublimirt
en weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 72°. In Wasser
löslich, löst er sich leicht in verdünnten Alkalien. Mit
nzolsulfosäure giebt er in alkalischer Lösung eine intensiv
othe Färbung; mit *Diazobenzolchlorid* einen gelben kry-
chen Niederschlag. Chlorkalk erzeugt in einer wässerigen
von Oxythionaphten eine erst grüne, dann violette Fär-
eim Erwärmen einer alkalischen Oxythionaphtenlösung
oroform entsteht eine intensive blaugrüne Färbung
rten'sche Naphtolreaction[1]). Mit concentrirter Schwefel-
d Isatin giebt das Oxythionaphten eine violette Färbung
ninreaction[2]). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung
osodimethylanilin und Oxythionaphten tritt eine prächtige
ung ein. Nach allen seinen Reactionen gleicht das
aphten (das α-Naphtol der Thiophenreihe) also durchaus
öhnlichen α-Naphtol.

Krekeler[3]) gelang es nach einem der Volhard-Erd-
hen Thiophensynthese[4]) nachgebildeten Verfahren, aus
Methylglutarsäure ein Monomethylderivat des Körpers
=CH-CH$_2$-CH=CH-], des *Penthiophens* zu erhalten.
u nöthige α-Methylglutarsäure wurde aus der *α-Methyl-
arsäure*[5]) durch sechs- bis siebenstündiges Kochen mit

---

f. 1882, 1340. — [2]) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769. — [3]) Ber.
— [4]) JB. f. 1885, 1182. — [5]) JB. f. 1885, 1409 (Krekeler und
y-Methylhydroxyglutarsäure); dieser JB.: Säuren der Fettreihe
d Tollens); siehe auch die Beschreibung der von Krekeler zur
dieser Säure benutzten Methode in dessen Originalabhandlung

dem doppelten Volumen destillirbarer Jodwasserstoffsäu
rothem Phosphor dargestellt. Die Temperatur der Flü
mufs hierbei auf 127° gehalten werden. Dann wird di
wasserstoffsäure abdestillirt und die zurückbleibende, be
kalten krystallinisch erstarrende α-Methylglutarsäure
mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinig
Säure schmilzt dann bei 78°. — Je 5 g α-methylglutar
Natrium, welches vorher bei 160° scharf getrocknet worde
wurden sodann mit 10 g Dreifach-Chlorphosphor gemisch
möglichst langsam aus einer kleinen Retorte destillirt,
sich unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff
Mengen eines unangenehm riechenden Oeles (aus 550 g Na
salz etwa 20 g Rohöl) gewinnen liefsen. Das Oel wurde mit c
trirter Kalilauge gekocht, von derselben abdestillirt, der R
übelriechenden Beimengungen durch Schütteln mit etwas
verdünnter Kaliumpermanganatlösung entfernt, das Oel
abdestillirt, getrocknet und über Natrium fractionirt, wob
gröfste Theil des neuen Körpers zwischen 130 und 140°
ging. Das so gewonnene *β-Methylpenthiophen*, S=[-CH=
$CH_2-C(CH_3)=CH-$], ist ein farbloses, stark lichtbrec
Oel vom Siedepunkte 134°, welches ähnlich wie Xylol riec
schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig ist.
specifisches Gewicht ist 0,9938 bei 19°, bezogen auf Wass
gleicher Temperatur. Die Farbenreactionen des Meth
thiophens sind denen des Thiophens ähnlich, jedoch schw
zu erhalten. Setzt man eine eisessigsaure Isatinlösung z
gleichen Lösung von Methylpenthiophen und giebt dann
Kühlung concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine
dunkelgrüne Färbung, welche nach einigen Stunden —
Zersetzung des zuerst gebildeten Farbstoffes — in eine sch
violette übergeht. Bei Anstellung der Laubenheime
Reaction [1]) erhält man eine dunkelviolette Färbung; d
standene Farbstoff ist in Aether mit violettrother Farbe
Auch in seinem sonstigen Verhalten entspricht das Met

[1]) JB. f. 1875, 502.

›n den Thiophenderivaten. So entsteht das *Methylaceto-* *non*, $SC_5H_4(CH_3)(COCH_3)$, schon in der Kälte durch Ein- ; von Acetylchlorid und Chloraluminium auf die Lösung Methylpenthiophens in Petroleumäther. Dieses Keton ist serhelles, schweres Oel, welches wie Acetophenon riecht 233 bis 235° siedet. Dasselbe wurde nach der Vorschrift ter[1]) in das *Ketoxim*, $SC_5H_4(CH_3, CNOHCH_3)$, überge- elches sich durch Zersetzung seines schön krystallisirenden en Salzes mittelst Sodalösung reinigen liefs. Das Ketoxim sich aus verdünntem heifsem Alkohol in schönen weifsen, länzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 68° ab. — onsmittel wirken auf β-Methylpenthiophen anders ein, die Thiophenderivate. Schon durch 0,3 procentige alka- Kaliumpermanganatlösung wird das *β-Methylpenthiophen* dig unter Bildung reichlicher Mengen Essigsäure und ıre zerstört. Leitet man einen mit Methylpenthiophen ten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure[2]), so ent- n *Nitrokörper*, dessen Gegenwart sich dadurch erkennen lafs nach der Destillation des Reactionsproductes mit lampf die alkoholische Lösung dieser Nitroverbindung em Tropfen Kalilauge eine prachtvolle violettrothe Fär- iebt[3]). Der Nitrokörper — ein flüchtiges Oel — wurde in dargestellt. Durch Bromwasser läfst sich das Methyl- phen bromiren.

Mansfeld[4]) hat Versuche zur Bildung sogenannter „*ge-* *ner Moleküle*" angestellt. Der Bildung von *Diäthylendi-* welchem nach Husemann[5]) die Formel S=[–CH_2–CH_2 –CH_2–] zukommt, durch Einwirkung von Aethylenbromid vefelnatrium in alkoholischer Lösung, geht die Entstehung vischenproductes voraus, welches nicht, wie Husemann t, die einfache Formel C_2H_4S, sondern nach allen seinen aften die Formel des *Triäthylentrisulfids*, $(C_2H_4)_3S_3$ oder

---

. f. 1884, 1053. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 919 (Meyer und Stadler). . JB. f. 1884, 920; f. 1885, 1197. — [4]) Ber. 1886, 696. — [5]) JB. f.

zwölf Gliedern bestehende geschlossene Atomkett
schaften dieser Verbindung sind denen des Triä
ganz analog, indessen ist dieselbe sehr veränderli
bald in schwefelärmere, amorphe, weifse Massen
disulfid wird am zweckmäfsigsten dargestellt, indem
trisulfid mit Phenol mehrere Stunden lang zum
Dann wird das Phenol durch Natronlauge entfernt
krystallinisch, theils als Oel abscheidende Diäthylen
von anhaftendem Phenol befreit, getrocknet und f
Ausbeute ist eine sehr gute. Das Diäthylendis
weder chloriren noch acetyliren, bildet jedoch
zwei Reihen von Additionsproducten. Das *Monojo*
product, $C_4H_8S_2 . C_2H_5J$, ist ein Syrup, welcher
ziemlich derben Krystallen erstarrt und durch
silber in die ebenfalls krystallisirende *Chlorver*
geführt werden kann, deren *Quecksilberdoppelsa*
$C_4H_8S_2 . C_2H_5Cl . (HgCl_2)_2$ zukommt. Das *Dijo*
product krystallisirt weniger schön, wie die Mon
Das *Monojodmethyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2 . CH_3J$
Krystalle, deren von Rinne vorgenommene krys
Untersuchung Folgendes ergab. Krystallsyste
Beobachtete Formen: ∞P (110); $0P$ (001). Vollk
barkeit nach ∞P 110. Gemessen: ∞P (110) : ∞
∞P (110) : $0P$ (001) $= 90^0 0'$. Axenverhältnisse: ă :

roducte des *Diäthylendisulfids.* Aus dem *Monojodmethyl-nsproducte*, S=[–CH_2–CH_2–S(JCH_3)–CH_2–CH_2–] (Schmelz- 175°), läfst sich durch Chlorsilber das krystallinische *hlormethyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2.CH_3Cl$ (Schmelzpunkt erhalten. Die Chloride des Platins, Quecksilbers und Goldes aus der wässerigen Lösung des *Diäthylendisulfid-Methyl-*s gut krystallisirende *Doppelverbindungen.* Durch Einwir-von frisch gefälltem Silberoxyd auf die Lösung des *Di-disulfid-Methyljodids* entsteht die freie *Base*, $C_4H_8S_2.CH_3OH$, nur in verdünnter Lösung beständig ist, in wässeriger Kohlensäure aus der Luft anzieht und Metallhydroxyde en Lösungen fällt. Die schwefelsauren und salpetersauren der Base sind krystallinisch, aber hygroskopisch. Luft-lig ist das *pikrinsaure Salz*, $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$, welches aus concentrirten Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2.JCH_3$, durch aures Ammonium in feinen, goldgelben Nadeln gefällt wird, ser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 192 bis 193° t. — Auch das aus dem *Dijodmethyladditionsproduct*, –S(JCH_3)–, –S(JCH_3)–]=C_2H_4 (Schmelzpunkt 207 bis 208°), ne *Chlorid* bildet analoge Doppelverbindungen, wie das dmethyladditionsproduct. Dem *Platinsalz* kommt die $C_4H_8S_2(CH_3Cl)_2.PtCl_4$ zu, das *pikrinsaure Salz* schmilzt bis 183°. Bei der Darstellung des Dijodmethyladditions-es entstand als Nebenproduct stets ein in heifsem Wasser her Körper, welcher aus Alkohol in violettrothen Blätt-ystallisirte und der Analyse nach ein *Perjodid* des *Di-isulfid-Methyljodids*, $C_4H_8S_2.JCH_3.J_2$, war [1]). Dieses l zersetzt sich beim Erhitzen; es schmilzt bei 92 bis 93°. e wurde von Rinne krystallographisch untersucht. Kry-em monoklin; Axenverhältnifs: $\grave{a} : \overline{b} : c = 0{,}89062 : 1$; $\beta = 68^0 57' 7''$. — Beobachtete Formen: ∞P (110); $0P$ P ($\bar{1}1\bar{1}$); $\infty P\grave{\infty}$ (010). — Gemessen (vorn): ∞P (110) : ∞P 100° 32′; ∞P (110) : $0P$ (001) = 106° 2′; P ($\bar{1}11$) : $0P$ = 127° 58′; P ($\bar{1}1\bar{1}$) : ∞P (110) = 126° 12′; ∞P (110)

---

[1]) l. O. Masson, dieser JB. S. 1205.

: $\infty P \dot{\infty}$ (010) = 129° 44′. — Erhitzt man die wässerige Lösung der Base, $C_4H_8S_2 . CH_3OH$, oder leitet man in dieselbe Wasserdämpfe ein, so geht mit den letzteren ein Oel über, welche mit Aether aufgenommen werden kann. Der Aetherauszug wurd mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und da zurückbleibende, unangenehm riechende *Oel* durch fractionirt Destillation gereinigt. Es siedet bei 195 bis 196° und hat di Formel $C_5H_{10}S_2$, ist also durch Abspaltung von einem Molekü Wasser aus der Base $C_4H_8S_2 . CH_3OH$ entstanden. Das Oe reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoho und Aether. Sein specifisches Gewicht ist 1,037 bei 22° (bezoge auf Wasser von derselben Temperatur). Brom wirkt auf di ätherische Lösung des Oeles unter Bildung eines Additionspro ductes ein, welches durch Erhitzen zersetzt wird. Vermisch man alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid und des Oele so entsteht eine weiſse, krystallinische Fällung. Beim Erhitze des Oeles mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre bei Wasser badtemperatur entsteht ein *Dijodmethyladditionsproduct*, $C_5H_{10}S$ $.(JCH_3)_2$, welches sich aus dem wässerigen Auszuge des vo überschüssigen Methyljodid befreiten Reactionsproductes bei Verdunsten der Flüssigkeit in gut ausgebildeten Krystallen aus schied. Versuche zur Ermittelung der Constitution des Oele $C_5H_{10}S_2$ sind noch nicht zum endgültigen Abschlusse gelangt Nach den bisher erzielten Resultaten hat die Formel S=[-CH $-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-$] am meisten Wahrscheinlichkeit fü sich. — Auch die Additionsverbindungen des Diäthylendisulfid mit Benzylbromid und Benzyljodid[1]) wurden dargestellt. Zu Gewinnung des *Diäthylendisulfid-Benzylbromids*, $C_4H_8S_2 . C_7H_7Br$ erhitzt man Diäthylendisulfid (1 Mol.) und Benzylbromid (1 Mol. im Oelbade auf 150°. Der neu gebildete Körper setzt sich dan an den kälteren Stellen des Gefäſses krystallinisch an, wird mi Aether ausgewaschen und aus heiſsem Wasser umkrystallisirt Die krystallographische Untersuchung des Benzylbromidadditions

---

[1]) In der Originalabhandlung fehlt bei den betreffenden Formeln B resp. J.

es wurde von Rinne ausgeführt und ergab Folgendes:
system rhombisch. Axenverhältnifs: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c}$ = 0,70804
— Beobachtete Formen: ∞P (110), $\infty P\breve{\infty}$ (010), 0 P
- Fundamentalwinkel: ∞P (110) : $\infty P\breve{\infty}$ (010) = 125°
'eiter wurden gemessen: ∞P (110) : ∞P (110) = 109°
26'; ∞P (110) : 0 P = 89° 59′ 59″ bis 90° 3′; $\infty P\breve{\infty}$ (010)
)1) = 90° 8′. Die Krystalle sind spröde; spaltbar nach
)10) und 0 P (001). — Der makrodiagonale Hauptschnitt
:he Axenebene, Axe *b* die erste, Axe *c* die zweite Mittel-
er Axenwinkel in Oel um die erste Mittellinie ist gleich
r Natrium-Licht; der Axenwinkel um die zweite Mittel-
ich 133° 40′ für Natrium-Licht. Der mittlere Brechungs-
β der Krystalle berechnet sich zu 1,7022 für Natrium-
)er Körper löst sich schwer in Alkohol und Wasser; er
bei 146° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter
lung von Brom und Schwefelwasserstoff. — Benzyljodid
f Diäthylendisulfid schon beim Erhitzen beider Körper
rbade unter Bildung von *Diäthylendisulfid-Benzyljodid*,
$_7H_7J$, ein, welches aus wässeriger Lösung in schwach
ı Nadeln krystallisirt. Dieselben sind löslich in Alko-
er löslich in Wasser, unlöslich in Aether und zersetzen
Erhitzen auf 145°. — Aus dem vorstehend beschriebenen
der Jodid kann durch Behandeln mit feuchtem Chlor-
ı *Diäthylendisulfid-Benzylchlorid*, $C_4H_8S_2 . C_7H_7Cl$, ge-
rerden. Der Körper krystallisirt in seideglänzenden
r verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Bromid und
ı Schmelzpunkt liegt bei 143°. Aus dem Chlorid lassen
elsalze, sowie das schwefelsaure und salpetersaure Salz
lbase erhalten, Verbindungen, welche in ihren Eigen-
en entsprechenden Verbindungen der Methylbase glei-
ıs *pikrinsaure Salz*, $C_{17}H_{17}S_2O_7N_3$, aus dem Jodid,
H_7J, und pikrinsaurem Ammonium gewonnen, kry-
ı goldgelben, bei 111 bis 112° schmelzenden Nadeln. —
irkt auf die concentrirte, wässerige Lösung des *Bromids*,
I_7Br, (S. 1200) unter Bildung einer schweren, mit Wasser-
ur schwer flüchtigen Verbindung ein, welche in Aether

selbe als ein neutral reagirendes, unangenehm riech
von der Formel $C_{11}H_{14}S_2$, welches sich beim Destillire
sonst aber dem schon erwähnten Methylkörper $C_5H_{10}S$

V. Meyer[2]) veröffentlichte eine Untersuchung ü
diglycolverbindungen" [3]). Durch Einwirkung einer con
wässerigen Lösung von Schwefelkalium auf Aethylencl
Eindampfen der Mischung und wiederholtes Aufnehmen
standes mit Alkohol (zur Trennung vom Chlorkalium
das *Thiodiglycol*, $S=(CH_2-CH_2OH)_2$ [4]), ein fast geruchlo
Dasselbe wird vorsichtig mit Phosphortrichlorid ge
Mischung in Eis gegossen und das sich abscheidend
Oel durch Waschen mit Wasser und Alkalien sowie da
Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Man erhä
Thiodiglycolchlorid, $S=(CH_2-CH_2Cl)_2$, ein Oel, welche
wie Wasser ist, sich in demselben nicht löst und eine
süfslichen Geruch besitzt. In Eiswasser gestellt, er
Oel zu zolllangen Prismen. Dasselbe siedet unter ge
setzung bei 217°. Auffallend ist, dafs das Thiodigl
äufserst giftige Eigenschaften besitzt. Kleinere Ver
wurden durch Einathmen von Luft, welche Dämpfe
diglycolchlorid enthielt, oder durch subcutane Einführ
Tropfen des Chlorids getödtet, indem starke Augen
und schliefslich Pneumonie eintrat. Dagegen sind *D*
sulfid [5]) und Thiodiglycol ungiftig. — Im Anschlusse hie
Derselbe noch Einiges über die Schwefelverbind
Aethylens mit. Aufser dem von Husemann [6]) und M
dargestellten *Polymeren* des *Diäthylendisulfids*, welches
Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid selbst
läfst, kann man durch längeres Kochen von Aethylen
concentrirter *wässeriger* Schwefelkaliumlösung ein *zw*
meres des *Diäthylendisulfids* erhalten, welches zwar

---

[1]) Siehe diesen JB. S. 1200. — [2]) Ber. 1886, 3259. — [3]) Vg
S. 1179 f. (V. Meyer). — [4]) Vgl. JB. f. 1862, 427 (Carius, Diä
sulfhydrat). — [5]) Dieser JB. S. 1198. — [6]) JB. f. 1862, 430 f. —
S. 1197 f.

ste, ein weifses, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln ches Pulver ist, sich aber weder durch Kochen mit Phenol, uf irgend eine andere Art in Diäthylendisulfid überführen Es wird daher als das „*nicht spaltbare*“ Polymere be- t. Dasselbe läfst sich auch erhalten, wenn man Thiodi- hlorid längere Zeit mit Schwefelkaliumlösung kocht. Ferner urch Einwirkung von Natriumäthylat und Aethylenbromid *thylenmercaptan* (*Dithioglycol*[1]) sowohl das *Diäthylendisul-* auch das *spaltbare* Polymere desselben erhalten: C_2H_4 $+ C_2H_4Br_2 = 2 NaBr + C_2H_4{=}S_2{=}C_2H_4$, und zwar entsteht thylendisulfid, wenn man das Natriumsalz des Mercaptans n 50 fachen Gewichte Alkohol versetzt und das Aethylen- tropfenweise unter Abkühlung hinzusetzt, dagegen das e Polymere, wenn nur wenig Alkohol angewendet und thylenbromid auf einmal ohne Abkühlung zugegeben *Aethylenmercaptan* erhält man am besten, wenn zu der schen Lösung des aus 45 g Aetznatron durch Sättigen wefelwasserstoffgas gewonnenen Natriumsulfhydrats 50 g bromid zugefügt werden. Nachdem die sofort eintretende he Reaction beendet ist, wird noch kurze Zeit erhitzt, Wasser verdünnt und *sogleich* mit Aether ausgezogen. em Verdunsten des letzteren hinterbleibt das *Aethylen-* *n* (Siedepunkt 146°) als farbloses Oel (erhalten 60 Proc. oretischen Ausbeute). Als Nebenproducte bilden sich *ythioäthylenglycole*, farblose Oele, welche sich in Aether, ht in Alkohol und Wasser lösen. — Das von Mans- urch Kochen von *Diäthylendisulfid-Methyljodid* mit Silber- ewonnene *Oel*, $C_5H_{10}S_2$, kann man auch durch Kochen njodürs mit Natronlauge erhalten. Ebenso läfst sich *Diäthylendisulfid-Aethyljodid*[4]) ein dem vorigen analoges, bis 212° siedendes, wasserhelles Oel (von der Formel gewinnen. — Um zu prüfen, ob dem Oele $C_5H_{10}S_2$ die ionsformel $S{=}[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-]$[5]) zukomme,

---

f. 1862, 424 (Werner). — [2]) Dieser JB. S. 1200. — [3]) Bezw. aus $H_8S_2 . CH_3OH$. — [4]) Dieser JB. S. 1198. — [5]) Siehe diesen JB. S. 1200.

wurde versucht, einen Körper dieser Constitution durch Ei kung von Propylenbromid auf Thioglycolnatrium zu erh Es entstand jedoch nur ein nicht spaltbares *Polymeres*, aus chem durch Erhitzen mit Phenol kein flüchtiger Körper erh werden konnte. Dieses Polymere war ein schneeweifses, in hol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver. Auf weitere Ver zur Aufklärung der Constitution des Oeles $C_6H_{12}S_2$ (siehe sei verwiesen. Dieses Oel hat grofse Aehnlichkeit mit dem *glycol-Diäthyläther*, jedoch ist sein specifisches Gewicht (1,01921 gegen 0,98705).

O. Masson [1]) untersuchte sehr eingehend die *Diäthylens methylsulfinsalze* [2]). Zur Gewinnung von *Diäthylendisulfid* [3]) Aethylenbromid in Alkohol gelöst und mit concentrirter Schw kaliumlösung vermischt; die Reaction beginnt bereits bei gew licher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung. Das standene krystallisirte Diäthylendisulfid wird mit Wasserd übergetrieben; amorphes Diäthylendisulfid bleibt zurück. mehrstündigen Erhitzen auf 160° geht die amorphe Verbind in die krystallisirte über. Von dem krystallisirten Diäthyle sulfid wurden derart 37 Proc. der theoretischen Ausbeute erhal *Diäthylensulfidmethylsulfinjodid*, $S=(C_2H_4)_2=S(CH_3J)$ [4]), ents durch Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylendisulfid; Nebenproduct bildet sich ein *Trijodid*, $C_5H_{11}S_2J_3$, sowie brennbares Gas. Zweckmäfsig erhitzt man Methyljodid mit äthylendisulfid in zugeschmolzenen Röhren zwölf Stunden auf 70° und entzieht dem Reactionsproducte durch Behandl mit heifsem Wasser das Monojodid; das Trijodid bleibt ungel zurück. Beim Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich dann das Diäthylensulfidmethylsulfinjodid in weifsen, anschein cubischen Krystallen aus, welche sich leicht in heifsem Wa weniger leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und gar in Aether lösen. Bei wenig über 100° sublimirt die Ver

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 233. — [2]) Vgl. diesen JB. S. 1199 (Mansf Derivate des Diäthylendisulfids). — [3]) Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld [4]) Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld).

ohne zu schmelzen, wobei vollständige Zersetzung eintritt. *Diäthylensulfidmethylsulfintrijodid*, $S=(C_2H_4)_2=SCH_3J.J_2$ [1]), sich sowohl als Nebenproduct bei der Darstellung des odids als auch beim Zusammenbringen des Monojodids od. Dasselbe bildet dünne, glänzende, rothe Blättchen, ist ich in Aether, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in n Alkohol und schmilzt bei etwa 89°. — Das *salpetersaure* $C_5H_{11}S_2$–NO_3, erhalten aus salpetersaurem Silber und dem odid, scheidet sich beim Erkalten seiner heifsen, alkoen Lösung in dünnen Platten oder beim langsamen Vern derselben in grofsen, anscheinend rhombischen Krystals. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172° und verbindet it salpetersaurem Silber zu kleinen, farblosen Krystallen *Silbersalzes*, $C_5H_{11}S_2$–$NO_3.AgNO_3$. — Das *schwefelsaure* $[(C_5H_{11}S_2)_2SO_4]_2.7H_2O$, bildet sich, wenn man Lösungen onojodid und schwefelsaurem Silber vermischt, das Filtrat ipft, den syrupösen Rückstand in Alkohol löst und die lische Lösung entweder mit Aether fällt oder im Vacuum stallisiren läfst. Es scheidet sich aus wässeriger Lösung sen, zerfliefslichen Prismen, aus alkoholischer in kleinen ab. Bei 127° schmilzt es, indem es sich in Wasser, lendisulfid und andere flüchtige Substanzen zersetzt. — *hlorid*, $C_5H_{11}S_2Cl$ [2]), kann aus dem schwefelsauren Salze n werden, wenn man letzteres vorsichtig mit Chlorbaryum t und das Filtrat eindampft. Beim langsamen Verdunsten alten wässerigen Lösung scheidet sich die Verbindung in durchscheinenden Tafeln aus. Das Chlorid ist leicht lös- Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether cht zerfliefslich. Mit Metallsalzen (Platinchlorid, Gold- und Quecksilberchlorid) bildet es gut charakterisirte lungen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das *Diäthylenethylsulfinchlorid* zu vier verschiedenen Salzen. Das *Platin-* $C_5H_{11}S_2Cl.PtCl_4$, wird durch Platinchlorid aus der kalten,

---

gl. JB. f. 1885, 1169 f. (Dobbin und Masson). Dasselbe Trijodid ı Mansfeld (dieser JB. S. 1199) erhalten; dasselbe schmilzt nach 92 bis 93°. — [2]) Dieser JB. S. 1199 (Mansfeld).

das orangefarbene Filtrat der letzten Fällung, so ent
Niederschlag, welcher aus dem vierten *Platinsalz*, C
. $PtCl_4$, besteht. Die beiden letzten Salze sind ebenfa
liche, amorphe, gelbe Pulver. — Das *Goldsalz*, $C_5H_{11}S_2$C
ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches beim Erh
Wasser unter Abscheidung von metallischem Golde zersetz
Das *Quecksilbersalz*, $C_5H_{11}S_2Cl . HgCl_2$, ist ein weifser,
nischer Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heifse
erhält man dasselbe in Nadeln, welche mit dünnen Pl
mischt sind. Das *Hydroxyd*, $C_5H_{11}S_2OH$ [1]), konnte ni
werden; eine wässerige Lösung desselben entsteht, w
kalte und sehr verdünnte Lösung des Sulfinjodids m
gefälltem Silberoxyd geschüttelt wird. Diese Lösun
alkalisch, wirkt auf die Salze der Schwermetalle wie
und wird beim Kochen unter Bildung eines unlöslicher
flockigen Körpers und einer flüchtigen, unangenehm
den Schwefelverbindung zersetzt. Letztere liefs sich
als eine Lösung des Hydroxyds durch Zersetzen
erwähnten schwefelsauren Salzes mit Baryumhydroxyd d
und sodann destillirt wurde. Es ging mit den Wasse
ein *Oel* über, während im Kolben ein weifser, flockiger,
Körper zurückblieb. Dem *Oele* kommt die Formel C_{12}
dasselbe ist eine bewegliche, stark lichtbrechende, farb
unangenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reactio

ein specifisches Gewicht ist 1,044 bei 16° [1]). — Die Salze
äthylensulfidmethylsulfins werden durch Einwirkung der
n zersetzt, indem sich ebenfalls das Oel, $C_{12}H_{24}S_5$, bildet;
ze des Trimethylsulfins dagegen werden durch Alkalien
ngegriffen.

rselbe [2]) unterzog die Arbeiten von Dehn [3]) über die
ung von *Aethylenbromür* auf *Aethylsulfid* einer Nach-
. Erhitzt man diese beiden Körper mit Wasser in zu-
lzenen Röhren, so verläuft der Procefs der Hauptsache
mäfs der Gleichung: 1) $2C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_2S = (C_2H_4)_2S_2$
H_5Br. Sodann entsteht durch Einwirkung des Aethyl-
auf Aethylsulfid das *Triäthylsulfinbromid* [4]): 2) C_2H_5Br
$H_5)_2S = (C_2H_5)_3SBr$. Aufserdem aber sollen sich in
n Mengen die Bromide zweier anderer Sulfinbasen bilden,
n Gleichungen: 3) $C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_2S = (C_2H_4)(C_2H_5)_2SBr_2$
$C_2H_4Br_2 + C_2H_4S = (C_2H_4)_2SBr_2$. Die beiden letzten
ngen gehen aber, wie Masson sowohl aus Dehn's
, wie auch aus eigenen Versuchen schliefst, nicht vor
dern es sind die Gleichungen 3) und 4) durch die fol-
3) $C_2H_5Br + (C_2H_4)_2S_2 = (C_2H_4)_2S_2(C_2H_5)Br$ und
$Br_2 + 2(C_2H_4)_2S_2 = [(C_2H_4)_2S_2]_2(C_2H_4)Br_2$ zu ersetzen.
tionsproducte sind also: *Diäthylensulfidäthylsulfinbromid*
thylensulfidäthylendisulfinbromid [5]).

)tto und A. Rössing [6]) beobachteten, dafs *Triäthylsul-*
[7]) allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus
omid und Aethylsulfid entsteht, wenn beide Componen-
mmen in einem gut schliefsenden Gefäfse längere Zeit
nder einwirken. Der Körper bildete farblose, glänzende

---

ses von Masson erhaltene Oel, $C_{12}H_{24}S_5$, ist identisch mit dem
feld (dieser JB. S. 1200) dargestellten Oele $C_5H_{10}S_2$. Die Masson'-
ndung war jedenfalls nicht vollständig rein. (*W. S.*) — [2]) Chem. Soc.
. — [3]) JB. f. 1865, 479; f. 1869, 353. — [4]) Vgl. JB. f. 1865, 478;
9, Dobbin und Masson (Trimethylsulfinjodid u. s. w.). — [5]) Die
g letzterer Verbindung läfst jedoch nicht erkennen, dafs der
e Atomgruppe $(C_2H_4)_2S$ zweimal enthält. (*W. S.*) — [6]) Ber.
— [7]) JB. f. 1865, 476, 481.

Krystalle des rhombischen Systems, welche an der Luft zerflossen und in Wasser leicht löslich, in Aether und Benzol fast unlöslich waren.

G. Bertoni[1]) stellte weitere *Salpetrigsäure-Aether* durch doppelte Umsetzung[2]) dar. Der Nitrosoäther des *Dimethyläthylcarbinols* (des *tertiären Amylalkohols*, *Salpetrigsäure-Dimethyläthylcarbinoläther*), $(CH_3)_2{=}CONO{-}CH_2{-}CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Dimethyläthylcarbinol auf reines trockenes Glycerintrinitrit bei gewöhnlicher Temperatur. In die Mischung werden kleine Eisstückchen eingetragen, der sich abscheidende Nitrosoäther von der unteren, wässerigen, glycerinhaltigen Schicht getrennt, erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem, salpetersaurem Kalk getrocknet und rectificirt (Ausbeute 46 Proc. der theoretischen Menge). Beim Zusammenbringen der Verbindung mit Methylalkohol entweicht unter lebhafter Reaction Methylnitrit, während der tertiäre Amylalkohol zurückgebildet wird. Das *Dimethyläthylcarbinolnitrit* ist eine bewegliche, schwach ambraartig gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche, eingeathmet, *nicht* wie das gewöhnliche in der Pharmacie angewandte Amylnitrit wirkt. In Wasser und Glycerin wenig löslich, wird es von Dimethyläthylcarbinol und anderen Alkoholen leicht aufgenommen. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist es leicht löslich, ebenso in kalter Eisessigsäure; beim Erhitzen letzterer Lösung tritt rasch Zersetzung ein. Durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff wird es reducirt, durch Alkalien unter Bildung von Alkalinitriten zersetzt. Es siedet bei 92 bis 93° und hat bei 0° das specif. Gewicht 0,9033. — Der *Nitrosoäther* des *α-Propylenglycols*, $CH_2ONO{-}CHONO{-}CH_3$, läfst sich nicht entsprechend der vorigen Verbindung darstellen, da er sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen, sowie auch durch Wasser zersetzt wird und auch in Glycerin leicht löslich ist. Man mischt daher zweckmäfsig Glycerintrinitrit, welches zuvor durch einen Strom trockener

---

[1]) Ann. chim. farm. (4) 4, 273. — [2]) JB. f. 1882, 646; f. 1883, 851; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 bis 1158; dieser JB. S. 1161 f.

äure von salpetrigsauren Dämpfen befreit worden ist, mit Ueberschusse von α-Propylenglycol und erhitzt allmäh- Oelbade. Die von 106 bis 112° übergehende gelbe, be- Flüssigkeit wird mit wasserfreiem Calciumnitrat be- und siedet dann fast unzersetzt bei 108 bis 110° (Ausbeute Proc. der theoretischen Menge). Der so erhaltene Nitroso- ird durch Methylalkohol lebhaft unter Entwickelung von itrit und Bildung von α-Propylenglycol zersetzt; ähnlich Aethyl- und Propylalkohol. Die Dämpfe der Verbindung erstickend und sind gesundheitsschädlich. In Wasser Nitrosoäther unlöslich, unter demselben kann er kurze erändert aufbewahrt werden, in α-Propylenglycol, Gly- ether, Chloroform u. s. w. löst er sich leicht. Im directen chte zersetzt er sich heftig unter Explosion und bedeu- Wärmeentwickelung, sein Siedepunkt liegt bei 108 bis in specifisches Gewicht ist 1,144 bei 0°. — Um den *ther des Methylhexylcarbinols (secundäres Octylnitrit, Sal- re - Capryläther)*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHONO$ zu gewinnen, mischt man Glycerintrinitrit (1 Mol.) mit lkohol (3 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt hung wiederholt mit Wasser, um das unzersetzte Gly- itrit zu zerstören. Sobald keine Dämpfe von salpetriger ehr entweichen, wäscht man das Reactionsproduct zuerst acher Alkalilösung, dann mit Wasser, hebt die ätherische ab, trocknet dieselbe über wasserfreiem Calciumnitrat ficirt. Der *Salpetrigsäure-Methylhexylcarbinoläther* läfst als eine bewegliche, dunkelgelbe Flüssigkeit gewinnen, ei 165 bis 166° siedet und deren spec. Gewicht 0,881 . Die Ausbeute entspricht 42 Proc. vom Gewichte des lten Alkohols. Der Nitrosoäther ist unlöslich in Wasser, lches er nur langsam zersetzt wird, löslich in Methyl- inol und den anderen Alkoholen derselben Reihe, fast in Glycerin, leicht löslich in Chloroform, Schwefel-

---

in der Originalarbeit angegebenen Constitutionsformel fehlt eine e. *(W. S.)*

kohlenstoff u. s. w. — Bertoni untersuchte ferner die *Nitroso-äther* des *Dimethyläthylcarbinols*, des *α-Propylenglycols*, des *Allylalkohols* [1]) und des *Methylhexylcarbinols* in Bezug auf ihr physiologisches Verhalten. Die Wirkung der vier Nitrosoäther auf Frösche war schon bei Einfuhr von $^1/_{10}$ ccm eine tödtliche und zwar wirkt der *Salpetrigsäure-α-Propylenäther* am schnellsten, der *Salpetrigsäure-Capryläther* am langsamsten.

P. Orloff (Orlow) [2]) theilte Seine [3]) Arbeit über die Darstellung des *Hexylglycerins* aus *Allyldimethylcarbinol* nunmehr ausführlich mit. *Hexylglycerinacetodibromhydrin* wurde durch Einwirkung von Brom auf die essigsaure Lösung des Essigäthers des Allyldimethylcarbinols dargestellt und sodann diese Verbindung mit essigsaurem Silber und wenig Essigsäureanhydrid zuerst auf dem Wasserbade, später auf dem Oelbade erwärmt. Aus dem in Aether löslichen Antheile des Reactionsproductes liefsen sich jedoch durch Destillation unter vermindertem Drucke (16 mm) nur kleine Mengen des erwarteten *Hexylglycerintriacetins*, eine dicke, zwischen 160 und 180° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, erhalten; der weitaus gröfste Theil des Rohproductes zersetzte sich unter Abspaltung von Essigsäure, indem sich wahrscheinlich das *Diacetin* eines *ungesättigten Hexylglycols* bildete. — Versuche, durch Kochen von Hexylglycerindibromhydrin mit Wasser oder durch Einwirkung von Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dibromhydrin zu dem Hexylglycerin zu gelangen, führten ebenfalls nicht zum Ziele. Im ersten Falle wurde der gröfste Theil des Dibromhydrins verharzt, im zweiten nur eine äufserst geringe Menge des gesuchten Körpers erhalten. Ein besseres Ergebnifs lieferte die Zersetzung des Dibromhydrins durch Baryumoxyd. Man verfährt dabei am besten nach folgender Methode. Je 10 g Allyldimethylcarbinol werden mit 1000 g Wasser vermischt, unter Kühlung etwa 16 Brom eingetragen und so lange Aetzbaryt zugefügt, bis die alkalische Reaction nur noch langsam verschwindet, was nach Ve

[1]) JB. f. 1885, 1157. — [2]) Ann. Chem. 233, 351; Bull. soc. chim. 45, 253 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1886, 543. — [3]) JB. f. 1884, 938.

s Monats der Fall ist. Dann wird die Flüssigkeit ein- (besser der gröfste Theil des Wassers abdestillirt), das durch verdünnte Schwefelsäure, diese wieder durch ıres Blei entfernt und das zur Trockne verdampfte Reacuct mit Weingeist ausgezogen. Der nach dem Verdun- Alkohols hinterbleibende, dicke, braune Syrup enthält mblei und mufs deshalb mit schwefelsaurem Silber be-werden. Das überschüssige Silbersulfat wird durch vasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Barythydrat neutrali-edampft, nochmals mit Weingeist ausgezogen, dieser t, der Rückstand im Vacuum getrocknet und destillirt. lt so das *Hexylglycerin* als eine farblose, dicke Flüssig- süfslichem Geschmacke, welche sich in Wasser und nicht aber in Aether löst und unter 17 bis 18 mm 164,5 bis 165,5°, unter 48 bis 50 mm Druck bei 190 iedet. Das specifische Gewicht des Körpers ist 1,0936 ezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Seiner on nach ist das Hexylglycerin ein primär-secundär-Glycerin, $CH_2OH-CHOH-CH_2-C\equiv[-OH,=(CH_3)_2]$ [1]. e, bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Hexyl-schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das abge- Jod wurde durch etwas gelben Phosphor entfernt, das nit Wasser versetzt und abdestillirt, das entstandene gehoben und getrocknet. Ein Theil desselben ging 140 und 150° über. Das Jodid wurde mit alkoholischer behandelt und das Destillat mit Wasser vermischt, ch ein *Kohlenwasserstoff* ausschied, welcher nach dem durch Chlorcalcium über Natrium zwischen 64 und 67° Möglicher Weise lag in dem Jodid das *tertiäre Hexyl-* depunkt 142°) aus Dimethylpropylcarbinol, in dem serstoffe das *Dimethyläthyläthylen* (Siedepunkt 65 bis 67°)

Hexylglycerin aus Butylallylmethylcarbinol von Markow- Kablukoff (JB. f. 1880, 611; f. 1881, 514) siedet bei 181° n Druck; das isomere Hexenylglycerin (Hexylenglycerin) von d Zeisel (JB. f. 1883, 959 f.) bei 170 bis 176° unter 53 mm

vor. Bei sorgfältiger Abkühlung entsteht aus molekular Mengen von wässeriger, unterchloriger Säure (durch Einleit von Chlor in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd vertheilt i dargestellt) und Allyldimethylcarbinol das *Hexylglycerinmo chlorhydrin*, welches nach dem Eindampfen der Lösung i Vacuum über Schwefelsäure mit Aether aufgenommen werd kann. Nach dem Verdampfen des letzteren scheiden sich Kr stalle von Quecksilberchlorid und das Chlorhydrin, eine di farblose Flüssigkeit, welche sich beim Stehen dunkel färbt, a Eine wässerige Lösung dieses (unreinen) Hexylglycerinmo chlorhydrins wurde mit Aetzkali im Ueberschusse versetzt, v Quecksilberoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesätti und das Wassser theilweise abdestillirt. Beim Eindampfen d Destillationsrückstandes schied sich eine dickflüssige, ölige Su stanz aus, welche sich in Alkohol löste und nach Verflüchtigu desselben als dicker Syrup zurückblieb. Derselbe wurde z weiteren Reinigung in Aether-Alkohol gelöst und von etw Quecksilber durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch Lösung befreit. Nach dem Verdampfen des Weingeistes hint blieb nunmehr reines *Hexylglycerin*, welches sich also auf di Weise rasch und in guter Ausbeute erhalten läfst. — Alkoholisch Kali wirkt auf eine ätherische Lösung von Hexylglycerinmo chlorhydrin unter Bildung von *Glycid* ein, indem sich ein Mo kül Chlorwasserstoff abspaltet. Das durch Einwirkung von bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und Wasser auf *Allyldimeth carbinol* entstehende *Hexylglycerinmonojodhydrin*, eine dic bräunliche Flüssigkeit, konnte nicht im reinen Zustande erhalt werden. Die Reindarstellung des *Hexylglycerindichlorhydrins* Chlor und Allyldimethylcarbinol erwies sich als unausführbar.

Fr. Iwig und O. Hecht[1]) vervollständigten Ihre frühere Mittheilungen über die Producte der Oxydation des *Man* mit übermangansaurem Kalium. Einen bereits früher als Ox dationsproduct gefundenen Körper, welchen sie zuerst für ei Zuckerart gehalten hatten, erkannten Sie nunmehr als *Eryth*

---

[1]) Ber. 1886, 468. — [2]) JB. f. 1881, 515.

a die aus Erythrit nach Lamparter[1]) dargestellte äure mit demselben vollständig identisch war. Dem *erythritsauren Calcium* kommt die Formel $Ca(C_4H_7O_5)_2$ u, das Wasser entweicht bei 100°; das Salz löst sich Wasser, kaum in Alkohol. *Neutrales erythritsaures* $Ba(C_4H_7O_5)_2 . 2H_2O$, läfst sich leicht durch Behandeln hritsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhal- *sisches erythritsaures Baryum*, $BaC_4H_6O_5 . 2H_2O$, aus der ure und Baryumhydroxydlösung als voluminöser Nieder- wonnen, verliert sein Wasser bei 130°. Dem wasser- lze dürfte die Formel CH_2OH–CHOH–CH=[–CO–O zukommen. Das bei 120° getrocknete *basische erythrit- lcium* hat die Formel $CaC_4H_6O_5$. Bei der Oxydation its mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung den früher[2]) angegebenen Mengenverhältnissen ent- so Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, *Weinsäure hritsäure*; die Spaltung des Mannitmoleküls zu Oxal- l Erythritsäure erfolgt zwischen dem zweiten und drit- lenstoffatome. Der gröfste Theil der entstandenen äure unterliegt weiterer Umwandlung zu Weinsäure, u. s. w. Der Umstand, dafs bei den Analysen der uren Salze verschiedener Darstellung stets zu wenig ff gefunden wurde, sowie das starke Reductionsver- r Erythritsäure machen es wahrscheinlich, dafs diese einer *Aldehydsäure*, $C_4H_6O_5$ = CHO–CHOH–CHOH identisch ist oder doch bedeutende Mengen derselben – F. W. Dafert[3]) bemerkte zu vorstehender Abhand- Iwig und Hecht, dafs Dieselben bei der Oxydation its mit übermangansaurem Kalium die von Ihm[4]) aufge- ävulose deshalb nicht erhalten hätten, weil Sie unter Iengenverhältnissen wie Dafert[5]) gearbeitet. Die von

[1]) . 1865, 590 (Erythroglucinsäure). — [2]) JB. f. 1881, 515 (wegen verhältnisse, welche im JB. nicht angegeben sind, mufs die andlung eingesehen werden). — [3]) Ber. 1886, 911. — [4]) JB. f. — [5]) JB. f. 1884, 939; dort ist anstatt 40 g Mannit 400 g, anstatt permanganat 300 g zu lesen.

Die von Bouchardat[3]) angegebene Darstellungsw
dichlorhydrins änderte Er vortheilhaft dahin ab,
bei 0° gesättigten Salzsäure die gewöhnliche,
säure vom spec. Gewichte 1,19 zur Anwendun
gemäfs wurde eine Lösung von 1 Thl. Mannit i
säure (spec. Gewicht 1,19) in weiten zugeschm
20 Stunden lang auf 105 bis 107° erhitzt, die
Lösung bei etwa 40° bis zur Syrupdicke verdam
scheidenden Krystalle abgeprefst und aus warm
krystallisirt. Durch Behandeln der heifsen, alko
mit Thierkohle kann man nach dem Erkalten
Mannitdichlorhydrin völlig rein in dünnen, weil
glänzenden Täfelchen erhalten. In 100 Thln. eine
ten alkoholischen Lösung sind 2,4 Thle., in 100 Th
gesättigten Lösung 15,5 Thle. des Dichlorhy
Um aus dem Mannitdichlorhydrin den vierat
$C_6H_{10}(OH)_4$, zu gewinnen, wurde dasselbe mit
in wässeriger Lösung reducirt, darauf mit verd
säure neutralisirt, das schwefelsaure Natrium grö
mehrmaliges Abkühlen der Lösung, der Rest
das Chlornatrium durch wiederholtes Ausziehen
über Schwefelsäure getrockneten Masse mit ab
entfernt. Der schliefslich erhaltene Syrup best
tanmonochlorhydrin, welches bei sehr langer (zwei

nid[1]) übergeht. Das Dichlorhydrin wird also auf diese nicht reducirt, sondern zersetzt. Auch durch Zink und re, sowie durch elektrolytisch aus Salzsäure entwickelten stoff läfst sich Mannitdichlorhydrin nicht reduciren. Beim einer verdünnten, alkoholischen Lösung des Dichlor- mit Zinkstaub entsteht nur wenig Salzsäure und Manni- ochlorhydrin. — Das *β-Mannid* ist ein fester Körper vom zpunkt 119°, löslich in Alkohol, leichter löslich in Wasser, lchem es leicht übersättigte Lösungen bildet, unlöslich in Aus wässeriger Lösung krystallisirt β-Mannid in grofsen, den Prismen, aus Weingeist in feinen, glänzenden, pris- en Nadeln. Unter 16 mm Druck destillirt es fast unzer- vischen 205 und 210°. Unter gewöhnlichem Druck subli- bei 140° langsam in dünnen, spröden Nadeln. Beim pfen seiner wässerigen Lösung ist es ein wenig flüchtig. Mannid schmeckt schwach süfslich und dreht das polari- cht nach rechts, $[\alpha]_D = 94,05^{0}$. Es verbindet sich nicht sser und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Er-

per die Mittheilung von S. Reformatzky[2]), betreffend stellung *mehratomiger Alkohole* und ihrer Derivate, ist be- berichtet worden.

Tschebotareff und A. Saytzeff[4]) stellten das *Aethyl- carbinol* synthetisch durch Einwirkung von Aethyljodid nk auf *Dipropylketon* (*Butyron*) und Zersetzung der nden zink-organischen Sauerstoffverbindung durch Wasser Die beste Ausbeute läfst sich bei Anwendung von ülen Aethyljodid auf 1 Molekül Butyron erzielen. Dem- wurde eine Mischung von 70 g Butyron und 287 g Aethyl- af frisch geglühtes, feinkörniges Zink gegossen und bei icher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaction

. f. 1884, 943 (Siwolobow, Sokolokoff). — [2]) Bull. soc. chim. 15 (Corresp.) — [3]) JB. f. 1885, 1208 f. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, (Ausz.) 1886, 59; Bull. soc. chim. [2] 45, 256 (Corresp.) — [5]) Siehe 5, 1155 f. die Mittheilung über die Synthese tertiärer gesättigter von A. Saytzeff; daselbst auch die allgemeinen Gleichungen, chen diese Synthesen vor sich gehen.

abdestillirt, das mit den Wasserdämpfen übergehende
getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge (36 g)
170 bis 180° über; der Siedepunkt der reinen Verbi
bei 179,5° (corr.). Das so gewonnene *Aethyldipro*
$C(OH)(C_2H_5)(C_3H_7)_2$, ist eine durchsichtige, ziemlich
Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche in Al
Aether löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Das
Gewicht des Alkohols ist 0,83492 bei 20° (bezogen
von derselben Temperatur). Mit Essigsäureanhydr
geschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 140° erhitz
Carbinol in seinen Essigäther über. Das überschüs
säureanhydrid wird durch Waschen mit Wasser und
entfernt und durch darauf folgendes Fractioniren d
neten Reactionsproductes das *essigsaure Aethyldipro*
$(C_2H_5)(C_3H_7)_2COCOCH_3$, als eine farblose, schwach
Flüssigkeit vom Siedepunkte 188 bis 192° erhalten,
Gewicht 0,8697 bei 20° (bezogen auf Wasser von dersel
ratur) ist. Zur Oxydation des Aethyldipropylcarbin
33 g Kaliumdichromat in 188 g Wasser gelöst, 47 g Sc
und 8 g Carbinol zugegeben. Nach 12- bis 15stündigem
auf dem Wasserbade war die Oxydation vollend
Kohlensäure, welche sich während des Erwärmens
hatte, liefsen sich in dem Destillate des mit Wasser

und Zersetzen des krystallinischen Reactionsproductes
Vasser das *Methyldipropylcarbinol*. Die Synthese wurde,
stehend für das Aethyldipropylcarbinol beschrieben, vor-
en, nur wurde die Mischung von Methyljodid, Butyron
nk mit Wasser gekühlt. Das *Methyldipropylcarbinol*,
$CH_3)(C_3H_7)_2$, ist eine ziemlich bewegliche, farblose
eit von angenehmem Geruch, welche bei 161,5° (corr.)
nd sich leicht in Alkohol und Aether, aber fast gar nicht
ser löst. Das specifische Gewicht des Carbinols ist
bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°. Das *essigsaure*
propylcarbinol, $(CH_3)(C_3H_7)_2CO(COCH_3)$, durch Einwirkung
schüssigem Essigsäureanhydrid auf das Carbinol gewonnen,
farblose Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem
welche bei 174 bis 176° siedet und bei 20° das spec.
0,8588 (bezogen auf Wasser von 20°) besitzt. Bei der
n des Methyldipropylcarbinols mit dem Chromsäure-
ließen sich nachweisen: etwas *Butyron*, sowie *Kohlen-*
l *Buttersäure* in kleinerer, *Essigsäure* und *Propionsäure*
rer Menge.

arataeff und A. Saytzeff[1]) gewannen durch Ein-
von Aethyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Diäthylketon*
und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser,
haltung des für die Synthese des Methyldipropylcar-
he oben) angegebenen Verfahrens, das *Triäthylcarbinol*,
OH)[2]), eine durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit
campherähnlichem Geruche, dem Siedepunkte 141 bis
dem spec. Gewichte 0,84016 bei 20° (bezogen auf Wasser
Das *essigsaure Triäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_3CO(COCH_3)$,
160 bis 163°. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat
efelsäure entstehen aus dem Triäthylcarbinol: ein
C_7H_{14}, Diäthylketon, Kohlensäure, Propionsäure und
.

s verlief die von D. Ustinoff und A. Saytzeff[3])

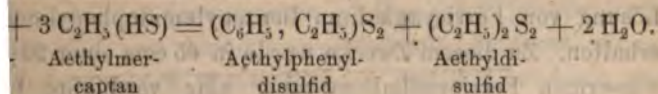
Chem. [2] 34, 463; Ber. (Ausz.) 1886, 60; Bull. soc. chim. [2]
rresp.) — [2]) JB. f. 1871, 423. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 468;
1886, 61; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.).

untersuchte Einwirkung von Propyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Dipropylketon* (1 Mol.). Unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Aethylenreihe spaltete sich aus dem Propyljodid Jodwasserstoff ab, durch welchen dann bei Gegenwart von Zink das Butyron zu einem secundären Alkohol, dem *Dipropylcarbinol*, reducirt wurde. Im Uebrigen liefs sich die Reaction in der Art ausführen, wie vorstehend (Seite 1215 f.) bei der Synthese des Aethyldipropylcarbinols angegeben. Das *Dipropylcarbinol*, $(C_3H_7)_2CHOH$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruche und dem Siedepunkte 154 bis 155°, deren specifisches Gewicht bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) 0,82003 beträgt. Das *essigsaure Dipropylcarbinol*, $(C_3H_7)_2CHO(COCH_3)$, ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 170 bis 172° und dem spec. Gewichte 0,8601 bei 20° (bezogen auf Wasser von 20°). Zur Oxydation des Dipropylcarbinols wurden zuerst auf 8 g Carbinol 7 g Kaliumdichromat, 10 g Schwefelsäure und 90 g Wasser genommen. Das Oxydationsproduct war *Dipropylketon* (*Butyron*). Als dagegen auf 3 g Carbinol ein Ueberschufs des Chromsäuregemisches (nämlich 10,5 g Kaliumdichromat, 13,5 g Schwefelsäure und 54 g Wasser) zur Anwendung kam, wurde das als Zwischenproduct entstehende Butyron vollständig zu Propionsäure und Buttersäure oxydirt.

R. Otto und A. Rössing[1]) stellten *Alkyldisulfide mit verschiedenen Radicalen* durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane synthetisch dar: $C_2H_5HS + C_6H_5HS + Br_2 = 2HBr + (C_2H_5, C_6H_5)S_2$ (Aethylphenyldisulfid). Sind die auf einander wirkenden Mercaptane einander nicht nahe verwandt, so entstehen neben dem gemischten Disulfide noch zwei einfache Disulfide in gröfserer oder geringerer Menge. Dies ist vorzugsweise der Fall, wenn das eine Mercaptan der Fettreihe, das andere der aromatischen Reihe angehört. — Zur Gewinnung von *Phenyl-p-tolyldisulfid*, $(C_6H_5, C_7H_7)S_2$, wurde Phenylsulfhydrat (1 Mol.) und p-Tolylsulfhydrat (1 Mol.) in

[1]) Ber. 1886, 3132.

gelöst und dann Brom (die 2 Atomen entsprechende langsam unter Abkühlung zugesetzt. Bromwasserstoff noch unzersetzte Theil der Mercaptane wurde mit Kali-fgenommen, worauf nach dem Abdestilliren des Aethers ı Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure das nyl-p-tolyldisulfid als dickliches, schwach gelb gefärbtes erblieb. Der Körper ist mit Alkohol und Aether besitzt einen an flüchtige Schwefelverbindungen erinnern-ch, ist schwerer als Wasser, mit Wasserdämpfen kaum nd erstarrt beim Abkühlen nicht. — *Aethylamyldisulfid*, $H_{11})S_2$, wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Roh-vurde mit Wasserdämpfen fractionirt destillirt. Das yldisulfid ist eine farblose, dünnflüssige, widerwärtig Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, aber in jedem se in Alkohol und Aether löst, leichter wie Wasser Wasserdämpfen flüchtig ist. — *Aethylphenyldisulfid*, $H_5)S_2$, wird aus Aethylsulfhydrat, Phenylsulfhydrat wie oben beschrieben, dargestellt. Als Nebenproducte ch Aethyldisulfid und *Phenyldisulfid* (Schmelzpunkt 60°). lassen sich nach der von Otto und Schiller [1]) auf-Reaction neben einfachen auch gemischte Alkyl-irch Wechselwirkung von Sulfinsäuren und Mercaptanen chen Radicalen erhalten:



$$+ 3\,C_2H_5(HS) = (C_6H_5, C_2H_5)S_2 + (C_2H_5)_2S_2 + 2\,H_2O.$$

Aethylmercaptan — Aethylphenyldisulfid — Aethyldisulfid

Mengen *Benzolsulfinsäure* und *Aethylmercaptan* ammen mit Alkohol einige Stunden im Rohr auf 100° alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, welches etwas enthielt, durchgeschüttelt, das in Wasser unlösliche ther aufgenommen, der Aether abdestillirt und der mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen *ldisulfid* (Siedepunkt 150 bis 151°) und sehr wenig

1876, 448.

Aethylphenyldisulfid über. Das nicht flüchtige, gelbe Oel wu wieder in Aether gelöst und erwies sich nach dem Verdunst des Lösungsmittels als reines *Aethylphenyldisulfid*. Dieses Disul ist eine mercaptanähnlich riechende, gelbliche, stark lic brechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und s in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löst. — Ebe wirkt Phenylsulfhydrat auf *p-Toluolsulfinsäure* unter Bildung v *Phenyldisulfid* und *Phenyl-p-tolyldisulfid* ein. — Beim meh stündigen Erhitzen von *Phenyldisulfoxyd* (1 Mol.) und *Aethy mercaptan* (4 Mol.) mit Alkohol im Rohr auf 110 bis 12 entstehen neben einander Aethyldisulfid, Aethylphenyldisulfid u Phenyldisulfid.

P. Jacobsen[1]) hat aus *Thioaniliden*, R–CSNH(C_6H_5), A *hydroderivate* des *Amidophenylmercaptans*, R–C≡[=N–C_6H_4–S dargestellt. Wird der zuerst von Klinger[2]) erhaltene polym (β-) *Thiobenzaldehyd* vier Stunden lang mit Anilin auf 210 220° erhitzt, so entsteht unter Freiwerden von Schwefelwass stoff neben *Thiobenzanilid*, C_6H_5–CSNH(C_6H_5)[3]), und *Stilben* an etwas *Benzenylamidophenylmercaptan*, C_6H_5–C≡[=N–C_6H_4–S–] Beim längeren Erhitzen der Mischung von Thiobenzaldehyd u Anilin nimmt die Menge der Benzenylverbindung zu, die d Thiobenzanilids ab, so dafs ersterer Körper durch eine U wandlung des letzteren zu entstehen scheint. In der That gel es, durch Oxydation des Thiobenzanilids mit einer alkalisch Lösung von Ferricyankalium Benzenylamidophenylmercaptan erhalten. Zu diesem Zwecke wurde in 65 ccm einer 20 procentig wässerigen Ferricyankaliumlösung eine verdünnte Lösung v 4,26 g Thiobenzanilid in Natronlauge eingegossen. Unter E färbung der Flüssigkeit tritt dann eine milchige Trübung e später sammelt sich am Boden des Gefäfses ein gelblicher Nied schlag an, welchem man das *Benzenylamidophenylmercaptan* dur Behandlung mit warmer concentrirter Salzsäure entzieht. A Zusatz von Wasser zu der salzsauren Lösung fällt die Verbindu

---

[1]) Ber. 1886, 1067. — [2]) JB. f. 1876, 488; f. 1877, 612. — [3]) JB. f. 18 668. — [4]) JB. f. 1879, 445.

en Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt nach dem Um- siren aus Alkohol bei 114° liegt. Dieselbe wird durch en mit Kali in Benzoësäure und Amidophenylmercaptan n, ihr *Golddoppelchlorid* besitzt die Formel $C_{13}H_9NS$. Cl_3. Der in Salzsäure unlösliche Theil des gelblichen hlages besteht aus *Benzanilid*. Bei der Destillation von anilid [1]), welches man zuvor 20 Minuten lang am Rück- er zum Sieden erhitzt hat, bilden sich ebenfalls beträchtliche von Benzenylamidophenylmercaptan. — Durch Oxydation *acetanilid* [2]) mit Ferricyankalium entsteht das *Aethenyl- nylmercaptan*, $CH_3-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$. — Das Thioacet- st sich vortheilhaft gewinnen, wenn 33 g Phosphorpenta- sammen mit 54 g Acetanilid 15 Minuten lang auf dem de erhitzt und dann 250 ccm warmer Alkohol zugesetzt Der zuerst entstandene braune Syrup löst sich dann nterlassung eines grauen Pulvers auf. Das Filtrat wird onlauge und Wasser versetzt, von einem krystallinischen — welcher aus unverändertem Acetanilid und *Diphenyl- idin*, $CH_3-C\equiv[=N-C_6H_5, -NH-C_6H_5]$, besteht — wiederum mit Schwefelsäure bis zum Eintreten einer Trübung und das Thioacetanilid durch Kohlensäure ausgefällt. igung wird dasselbe nochmals in Natronlauge gelöst fällung durch Kohlensäure wiederholt. — Die Oxydation cetanilids mit Ferricyankalium wird entsprechend der benzanilids vorgenommen. Das sich abscheidende Oel wird mit Aether ausgeschüttelt, letzterer verjagt Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch das *nidophenylmercaptan* [3]) als farbloses, sich allmählich ndes Oel vom Siedepunkte 238 bis 240° übergeht. Die verläuft indessen weit weniger glatt, wie beim Thio- , die Ausbeute beträgt 30 bis 35 Procent der theoretischen; enzenylbase wurden 60 Procent der theoretischen Aus- alten. — Bei der Destillation des Thioacetanilids

---

Leo, JB. f. 1877, 668, sowie dessen Dissertation: Ueber sub- amide. Bonn 1878. — [2]) JB. f. 1878, 672. — [3]) JB. f. 1880, 410.

entsteht nicht — wie nach Analogie mit dem Thiobenzanilid erwarten wäre — Aethenylamidophenylmercaptan, sondern *phenyläthenylamidin.* — Theoretisch läfst sich der Ueberg der *Thioanilide* in Anhydroderivate des Amidophenylmercapt nur unter Zugrundelegung der Isothiamidformel R–C≡[=N–C –SH] für die Thioanilide erklären, wobei jedoch auch Möglichkeit vorliegt, dafs die Thioanilide nach der Formel R–[–NH–C_6H_5,=S] (der Thioamidformel) zusammengesetzt sind sich im Augenblicke der Reaction zu Isothiamiden umlag — Bei der Oxydation des *Phenylsulfurethans* in alkalischer sung mit Ferricyankalium entstand der Hauptsache nach *Phe sulfurethansulfür*, C_6H_5–N=C(OC_2H_5)–S–S–(C_2H_5O)C=N–C_6H

welches aus Alkohol in schiefwinkeligen Täfelchen vom Schm punkt 100° krystallisirte und sich durch Erwärmen mit Zinkst in eisessigsaurer Lösung wieder in Phenylsulfurethan verwand liefs. Daneben wurde aber in geringer Menge auch *Aethoxyse* C_2H_5–O–C≡[=N–C_6H_4–S–] [2], erhalten, welches durch Koc mit Salzsäure in das *Oxysenföl*, OH–C≡[=N–C_6H_4–S–], ha feine, weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, üb geführt werden konnte. Dagegen entstand bei der Oxydat des *Sulfocarbanilids* mit alkalischer Ferricyankaliumlösung k Anilidosenföl, sondern neben einer schwer löslichen, amorp Verbindung viel *Carbanilid.*

G. Bender [3]) hat, im Anschlusse an Seine früheren Unt suchungen [4]), neue *Kohlensäureäther* und Abkömmlinge dersel dargestellt. Dem von Ihm [5]) durch Erhitzen des Naphtyläth carbonats (aus α-Naphtol) erhaltenen Körper, $C_{21}H_{12}O_2$, kom wahrscheinlich die Constitution des *Dinaphtylenketonoxydes*, C =[–CO–,–O–]=$C_{10}H_6$, zu [6]). Erhitzt man den aus β-Naphtol Chlorkohlensäure-Aethyläther entstehenden *Orthokohlensäure-Dinaphtyldiäthyläther (β-Dinaphtyldiäthylcarbonat* [7]) einige Zeit Sieden, so erfolgt Spaltung in β-Naphtol und ein *isom*

[1]) JB. f. 1880, 428 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1879, 350. — [3]) Ber. 1886, — [4]) JB. f. 1880, 614 f. — [5]) JB. f. 1880, 615. — [6]) Vgl. Perkin, JB 1883, 981 (Diphenylenketonoxyd). — [7]) JB. f. 1880, 615.

tylenketonoxyd, $C_{21}H_{12}O_2$, welches aus Benzol in dünnen
n vom Schmelzpunkte 194° krystallisirt und wie sein
es sehr schwer löslich und gegen Reagentien sehr be-
ist. — Die *gemischten Kohlensäureäther* des *Phenols*, des
ls und des *Thymols* gehen beim drei- bis vierstündigen
n im Rohr auf etwa 300° unter Bildung von Kohlensäure-
äther in die Kohlensäureäther der betreffenden Phenole
Nach Beendigung des Erhitzens wird der unveränderte
es Ausgangsmaterials durch Wasserdampf abgetrieben und
d krystallinisch erstarrende Rückstand aus Alkohol um-
isirt. So entsteht aus *Kohlensäure-Phenyläthyläther* der
äure-Diphenyläther (*Diphenylcarbonat*[1]), aus *Kohlensäure-*
thyläther (*p-Tolyläthylcarbonat*) der *Kohlensäure-p-Ditolyl-*
-Ditolylcarbonat), welcher bei 115° schmilzt und sich nicht
ser, wenig in heifsem Alkohol löst; aus *Kohlensäure-*
äthyläther (*Thymyläthylcarbonat*), einer dicken farblosen,
° siedenden Flüssigkeit, der *Kohlensäure-Dithymyläther*
ylcarbonat) vom Schmelzpunkte 60°. Die drei Phenoläther
siren in Prismen. *Kohlensäure-o-Mononitrophenyläthyl-*
Mononitrophenyläthylcarbonat) entsteht durch Einwirkung
rkohlensäure-Aethyläther auf die alkoholische, mit Wasser
Lösung von o-Nitrophenolkalium als ein schweres gelbes
ches unter Zersetzung bei 275 bis 285° siedet und mittelst
d Salzsäure in alkoholischer Lösung zu *Kohlensäure-*
midophenyläthyläther (*o-Monoamidophenyläthylcarbonat*),
$_2$)-$OCOOC_2H_5$, reducirt wird. Der Amidoäther wird aus
umkrystallisirt, er schmilzt bei 95° und ist in Alkohol
n kaltem Wasser sehr schwer löslich. Destillirt man
n oder erhitzt ihn auf 220 bis 230°, so entweicht Alkohol
bildet sich eine *Verbindung* von der Formel $C_7H_5NO_2$,
ei 141° schmilzt[2]) und aus ihrer Lösung in Alkalien
ert durch Säuren gefällt wird. Erhitzt man diese Ver-
$C_7H_5NO_2$, mit alkoholischem Kali und Aethyljodid am

f. 1869, 428 f. (Kohlensäure-Phenol); JB. f. 1870, 395 (kohlen-
nol). — [2]) Vergl. S. 1224.

Rückflufskühler, so entsteht der Aether $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, welcher, mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in *salzsaures Aethyl-o-amidophenol*, $C_6H_4(OH, NHC_2H_5).HCl$, übergeht. Es kommt daher dem Aethyläther, $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, die Constitution eines *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure-Aethyläthers*, $C_6H_4=[-NC_2H_5-, -O-]=CO$, zu, und ist die Verbindung $C_7H_5NO_2$ als *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure*, $C_6H_4=[-NH-,-O-]=CO$, aufzufassen. Beim Erhitzen der Anhydroverbindung mit Phenylhydrazin bildet sich ein *Phenylhydrazid*, $C_6H_4=[-NH-,-O-]=C=N-NHC_6H_5$, gelbe Nädelchen, welche bei 208° schmelzen und in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Auch α-Naphtylamin geht mit dem Anhydrokörper unter Wasseraustritt eine Verbindung ein; die *Acetylverbindung* entsteht beim Kochen des Anhydrokörpers mit Essigsäureanhydrid, ein *Mononitroderivat*, lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 256°, beim Erwärmen desselben mit roher Salpetersäure. Brom wirkt auf die Lösung der Anhydroverbindung in Chloroform unter Bildung einer *Monobromverbindung*, schöne Blättchen vom Schmelzpunkte 196°, ein. — In einem Nachtrage zu vorstehender Abhandlung bemerkte Derselbe[1]), dafs die *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure* identisch sei mit dem von Groenvik[2]) und Kalckhoff[3]) dargestellten *o-Oxycarbamidophenol*, sowie mit dem von Sandmeyer[4]) erhaltenen *Oxymethenylamidophenol*, $C_6H_4=[-N=,-O-]\equiv COH$, so dafs also für die Anhydro-o-amidophenylkohlensäure (siehe oben) zwei Constitutionsformeln möglich wären. Der Schmelzpunkt der Anhydroverbindung liegt nicht bei 141°, wie oben angegeben, sondern bei 137 bis 138°; der Aether, $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, schmilzt bei 29° und fällt aus seiner Lösung in kalter concentrirter Salzsäure sofort als ein sehr unbeständiges Chlorhydrat aus.

J. Alekhine[5]) untersuchte die *Melizitose*, eine Zuckerart, welche sich in dem *turkestanischen Manna* (Taraudjabine genannt) findet. Die Melizitose bildet sowohl wasserfreie wie wasser-

---

[1]) Ber. 1886, 2950. — [2]) JB. f. 1876, 747 f. (Oxycarbanil ?). — [3]) JB. f. 1883, 910. — [4]) Dieser JB. S. 794. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 824.

rystalle, die ersteren schmelzen bei 147 bis 148°. Durch
geht die Melizitose in Dextrose über. Mit Phenyl-
geht die Melizitose eine krystallinische Verbindung ein.
lie Melizitose noch die aus derselben dargestellte
melizitose reduciren Fehling'sche Lösung.

Aromatische Alkohole.

edermann und P. Jacobson[1]) haben ein *Naphtalin*
henreihe, das *Thiophten*, $C_6H_4S_2$, welches zwei Schwefel-
hält, dargestellt, indem Sie je 30 g Citronensäure mit
elten Gewichte Phosphortrisulfid destillirten und die
iden Dämpfe in Wasser leiteten. Die Destillate wurden
nlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, wobei
ses, in Wasser untersinkendes Oel überging. Die
Lösung dieses Oeles wurde mit Chlorcalcium getrocknet,
r verjagt und das hinterbleibende Oel fractionirt. Die
ge siedete zwischen 220 und 230°. Zur weiteren
wurde das Thiophten in seine *Pikrinsäureverbindung*,
$H_3O(NO_2)_3$, übergeführt, welche beim Vermischen alko-
Lösungen von Thiophten und Pikrinsäure in prächtigen
deln ausfällt. Das *Pikrinsäure-Thiophten* schmilzt bei
st in Alkohol und Benzol leicht löslich. Durch Zersetzen
mit Natronlauge läfst sich das reine *Thiophten*,
-C–CH=CH–S, abscheiden, welches nunmehr constant
‖
-C————┘
s 226° (corr.) siedet, bei — 10° noch flüssig ist und
reine Theerkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch
ie Indopheninreaction[2]) giebt es in der Kälte nach
Stehen, sofort beim Erwärmen. Aus 500 g Citronen-

886, 2444. — [2]) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769.

schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind. Der ein Substitutionsproduct, da er durch alkoholisches verändert wird.

J. Biedermann[1]) arbeitete eine Methode zur I des *p-Oxybenzylalkohols* aus. Die Lösung von 1 T benzaldehyd in einer Mischung von 10 Thln. Wasser u Alkohol wird mit Schwefelsäure angesäuert und durch al Eintragen von 40 Thln. dreiprocentigem Natriumamalga wobei eine Erwärmung vermieden und die Flüssigk schwach sauer gehalten werden mufs. Dann wird di Quecksilber abgegossen, stark angesäuert, nach zwöl Stehen filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. I auszug wird mit saurem schwefligsaurem Natrium um unzersetzten p-Oxybenzaldehyd zu entfernen und sodann durch Verdunsten des Aethers den p-Oxyben $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OH_{[4]}]$, in concentrisch angeordnet Dieselben werden von etwas beigemengtem Di-p-ox benzoïn[2]) durch Waschen mit wenig Wasser getrennt mehrmaliges Lösen in heifsem Chloroform und Aus Ligroïn gereinigt. Man erhält so den Körper in fein Nadeln, welche bei 110° schmelzen, sich leicht i Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chlorofor nicht in Ligroïn lösen und von concentrirter Schwefe prachtvoll rothvioletter Farbe aufgenommen werden. p-Oxybenzylalkohol entsteht aufser Di-p-oxyisohydrobe *Di-p-oxyhydrobenzoïn*[3]). Ueberläfst man die Lösung

---

[1]) Ber. 1886, 2373. — [2]) Siehe Tiemann, diesen JB.: aro dehyde (Reduction). — [3]) JB. f. 1877, 615 (Herzfeld, Hydropar

nzaldehyd in alkoholischer Kalilauge längere Zeit sich selbst, wird der Aldehyd — indessen nur zum kleineren Theile — p-Oxybenzylalkohol und p-Oxybenzoësäure gespalten. — Zur ewinnung von *Essigsäure-p-Oxybenzyläther*, $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OH_{[4]}]$, trägt man unter gelindem Erwämen p-Oxybenzylalkohol n eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure ein, erhitzt, läfst längere Zeit stehen, giefst in kaltes Wasser, neutralisirt mit Sodalösung und zieht mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser erhält man die reine Verbindung in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 84° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer löslich sind. — Beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen des p-Oxybenzylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° und Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser entsteht ein gelbes Oel, welches bei wiederholtem Waschen mit Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Man löst denselben mehrmals in heifsem Chloroform und fällt mit Ligroïn, wodurch man kleine, gelblich gefärbte Nadeln, den *Essigsäure-p-acetoxybenzyläther*, $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OC_2H_3O_{[4]}]$, erhält. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser und verhält sich sonst gegen Lösungsmittel wie die vorige Verbindung. — *Anisalkohol*, $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OCH_{3[4]}]$, entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit Kaliumhydrat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, Methylalkohol und überschüssiges Methyljodid verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Anisalkohol zunächst als Oel, welches über Schwefelsäure erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser läfst sich derselbe in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 45° erhalten.

Nach E. Hjelt[1]) läfst sich durch Erhitzen von o Xylenylchlorid mit Wasser[2]), sowie durch Oxydation des *Phtalalkohols*[3])

[1]) Ber. 1886, 411. — [2]) Vgl. Hjelt, JB. f. 1885, 742. — [3]) JB. f. 1879, 91; vgl. auch JB. f. 1869, 301 (Phtalalkohol-Anhydrid).

schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind.
ein Substitutionsproduct, da er durch alkoholis
verändert wird.

J. Biedermann[1]) arbeitete eine Methode
des *p-Oxybenzylalkohols* aus. Die Lösung von
benzaldehyd in einer Mischung von 10 Thln. Wa
Alkohol wird mit Schwefelsäure angesäuert und du
Eintragen von 40 Thln. dreiprocentigem Natriuma
wobei eine Erwärmung vermieden und die Fl
schwach sauer gehalten werden mufs. Dann wi
Quecksilber abgegossen, stark angesäuert, nach
Stehen filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgezo
auszug wird mit saurem schwefligsaurem Natr
um unzersetzten p-Oxybenzaldehyd zu entfernen
sodann durch Verdunsten des Aethers den p-O
$C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]},-OH_{[4]}]$, in concentrisch angec
Dieselben werden von etwas beigemengtem Di
benzoïn[2]) durch Waschen mit wenig Wasser getr
mehrmaliges Lösen in heifsem Chloroform un
Ligroïn gereinigt. Man erhält so den Körper i
Nadeln, welche bei 110° schmelzen, sich le
Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chlo
nicht in Ligroïn lösen und von concentrirter Sc
prachtvoll rothvioletter Farbe aufgenommen wer

hyd in alkoholischer Kalilauge längere Zeit sich selbst, der Aldehyd — indessen nur zum kleineren Theile — benzylalkohol und p-Oxybenzoësäure gespalten. — Zur ng von *Essigsäure-p-Oxybenzyläther*, $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}$, trägt man unter gelindem Erwämen p-Oxybenzylalkohol Mischung von Eisessig und Schwefelsäure ein, erhitzt, gere Zeit stehen, giefst in kaltes Wasser, neutralisirt mit ng und zieht mit Aether aus. Beim Verdunsten des hinterbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrendes urch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser an die reine Verbindung in kleinen, gelblich gefärbten welche bei 84° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, r, Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer löslich sind. — f- bis sechsstündigen Erhitzen des p-Oxybenzylalkohols schüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° und n des Reactionsproductes in Wasser entsteht ein gelbes ches bei wiederholtem Waschen mit Wasser zu einem rei erstarrt. Man löst denselben mehrmals in heifsem m und fällt mit Ligroïn, wodurch man kleine, gelblich Nadeln, den *Essigsäure-p-acetoxybenzyläther*, C_6H_4 $C_2H_3O_{[1]}, -OC_2H_3O_{[4]}]$, erhält. Der Körper ist fast un- Wasser und verhält sich sonst gegen Lösungsmittel vorige Verbindung. — *Anisalkohol*, $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}$,], entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit drat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im 100°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, ohol und überschüssiges Methyljodid verdunstet und stand mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen ers hinterbleibt der Anisalkohol zunächst als Oel, ber Schwefelsäure erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser läfst sich derselbe in weifsen Nadeln vom unkte 45° erhalten.

E. Hjelt[1]) läfst sich durch Erhitzen von o Xylenyl- it Wasser[2]), sowie durch Oxydation des *Phtalalkohols*[3])

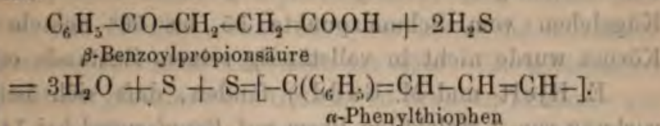
1886, 411. — [2]) Vgl. Hjelt, JB. f. 1885, 742. — [3]) JB. f. 1879, ich JB. f. 1869, 301 (Phtalalkohol-Anhydrid).

sich der *Benzoyläther des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_6H_5OCH_2-CHOCOC_6H_5-CH_2OC_6H_5$, grofse, anscheinend monokline, plattenförmige Krystalle, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 66 bis 67° schmolzen. Die Verbindung verhält sich gegen Lösungsmittel wie der Acetyläther. — Die *Tribenzoylverbindung des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_{36}H_{28}O_6$, ist ein dickes, nicht erstarrendes und nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Diese sämmtlichen Verbindungen werden durch Kalilauge ziemlich leicht verseift. — Erwärmt man Diphenylglycerinäther mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich derselbe mit tiefrother Farbe zu der *m-Disulfosäure des s-Diphenylglycerinäthers*, $HSO_3C_6H_4OCH_2-CHOH-CH_2OC_6H_4SO_3H$. Durch Neutralisation der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryum erhält man das Baryumsalz der Sulfonsäure, eine krystallinische Masse, aus demselben durch Zersetzung seiner concentrirten Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, vorsichtiges Eindampfen des Filtrates und Stehenlassen über Schwefelsäure die freie *Disulfosäure* als eine dickflüssige Masse, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Die Salze der Schwermetalle (Blei, Silber, Kupfer u. s. w.) erzeugen in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure verschieden gefärbte Niederschläge; die Alkali- und Erdalkalisalze der Sulfonsäure sind leicht lösliche, wasserhelle Krystallblätter und enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Analysirt wurde das *Kaliumsalz*. Dafs der Sulfonsäure in der That die oben angegebene Constitutionsformel zukommt, liefs sich durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit höchst concentrirter Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° beweisen, wodurch das Salz sich in *Glycerin*, *Resorcin* und schwefligsaures Kalium spaltete.

Nach einer Mittheilung von W. Kues und C. Paal [1]) bildet sich beim Erhitzen von *β-Benzoylpropionsäure* oder *β-Benzoylisobernsteinsäure* mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid das nach Paal [2]) zuerst entstehende *Phenyloxythiophen* (*Phenylthiënol*), $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$, nur in äufserst

[1]) Ber. 1886, 3141. — [2]) Dieser JB. S. 1189.

Menge, da dasselbe durch den bei der Umsetzung ent-
ı Schwefelwasserstoff gröfstentheils zu *α-Phenylthiophen*
vird:



$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-COOH + 2H_2S$$
β-Benzoylpropionsäure
$$= 3H_2O + S + S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=CH-].$$
α-Phenylthiophen

tellung des α-Phenylthiophens wird eine Mischung von
β-Benzoylpropionsäure oder β-Benzoylisobernsteinsäure
ln. Phosphorpentasulfid erhitzt. Das α-Phenylthiophen
als gelbes, gröfstentheils krystallinisch erstarrendes Oel.
wird im Wasserdampfstrome destillirt, von etwas bei-
n *Phenylthiënol* durch Behandlung mit warmer Natron-
eit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das
phen ist mit Wasserdämpfen flüchtig, es riecht wie
ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und
, zerfliefslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn
ol. Die Indopheninreaction [1]) zeigt der Körper schon
lte mit zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe.
elzpunkt liegt bei 40 bis 41°. Das durch Ausziehen
nlauge aus dem unreinen Phenylthiophen erhaltene
nol (siehe vorige Seite) fällt auf Zusatz von Mineralsäuren
alischen Lösung in kleinen Blättchen aus, deren Menge
r Untersuchung nicht ausreichte. — Trägt man Phenyl-
vorsichtig in überschüssiges, gut gekühltes Brom ein,
sich in demselben unter Bromwasserstoff-Entwickelung
ı dem Verdunsten des freien Broms hinterbleibt eine
rstallinische Masse, welche aus heifsem Eisessig in
rfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° kry-
Diese Verbindung ist als *p-Monobromphenyltribrom-*
$=[-C(C_6H_4Br)=CBr-CBr=CBr-]$, aufzufassen, da sie
geres Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu
nbenzoësäure oxydirt wird. — Durch Einwirkung der
n Menge Brom auf die Lösung des Phenylthiophens

1879, 479; f. 1883, 1769.

in Schwefelkohlenstoff entsteht nicht das Phenyltribromthiop sondern ein *Phenyldibromthiophen*, $C_{10}H_6Br_2S$, welches sich seiner Lösung in Eisessig beim langsamen Verdunsten in wei Kügelchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56° ausscheidet. Körper wurde nicht in vollständig reinem Zustande erhalten.

E. Hjelt und M. Gadd[1]) fanden, dafs sich bei der wirkung von 2 Molekülen Brom auf *Pseudocumol* bei 140° *Pse cumylenbromid*, $C_9H_{10}Br_2$ [2]), bildet, welches aus Aether in Na vom Schmelzpunkte 97,5° krystallisirt. Mit Sodalösung gek geht das Bromid in *Pseudocumenylalkohol*, $C_9H_{12}O_2$, über, wel bei 77,5° schmilzt und sich leicht in Wasser und Alkohol, sch in Aether löst. Der Alkohol ist eine Metaverbindung, da er, Chromsäuregemisch oxydirt, *β-Xylidinsäure*, $C_6H_3{\equiv}[{=}(COOH)$ $-CH_{3[4]}]$ [3]), giebt. Die Säure sublimirt in kleinen Nadeln schmilzt bei 325 bis 330°.

Ueber eine Abhandlung von M. Fileti[4]): „*Cuminäther die Darstellung von Cuminalkohol*" ist schon früher [5]) beric worden. Nachgetragen möge noch werden, dafs sich der *Cu äther* (*Cumyläther*), $[C_6H_4(C_3H_7)CH_2-]_2O$, auch darstellen l wenn Cuminalkohol mit etwas verdünnter Schwefelsäure 10 15 Minuten lang auf 200° erhitzt wird. Dann steigert man Temperatur und erhält so den entstandenen Aether als eine 350° [6]) unter theilweiser Zersetzung in Cuminaldehyd und Cy siedende Flüssigkeit.

Ueber den Inhalt der Abhandlung von E. Louise[7]): „*Phe mesitylencarbinol und seine wichtigsten Aether*" ist ebenfalls berei berichtet worden.

G. Bouchardat und J. Lafont[9]) haben aus den Ihnen [10]) gewonnenen *Essigsäureäthern des Terpentinöls*, welc

---

[1]) Ber. 1886, 867. — [2]) Dieses Bromid ist wahrscheinlich identisch dem von Schramm (dieser JB. S. 644) dargestellten Pseudocumyle bromid. — [3]) JB. f. 1872, 599 (Hakonsson); f. 1881, 806 (O. Jacobs — [4]) Chem. Centr. 1886, 53 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1884, 954 f. — [6]) Nach Referate im JB. f. 1884, 955 siedet der Cuminäther gegen 240°. — [7]) B soc. chim. [2] 45, 231. — [8]) JB. f. 1885, 704 f. — [9]) Compt. rend. 102, Bull. soc. chim. [2] 45, 295. — [10]) Dieser JB. S. 611.

insame Formel $C_{10}H_{16} . C_2H_4O_2$, aber verschiedene Eigen-
zukommen, monoatomige Alkohole, nämlich ein actives
) und zwei active *Camphenole* dargestellt. Diese Ver-
1 werden erhalten, wenn man die betreffenden Acetate
gleichen Gewichte Kali und der fünf- bis sechsfachen
kohol im geschlossenen Gefäfse 10 Stunden hindurch auf
zt, dann Wasser hinzufügt, die obere Schicht, welche den
eten Alkohol enthält, abhebt und zur Reinigung im
destillirt. Aus dem *Terpilenacetat* (im Vacuum von
16° siedend) entsteht derart optisch actives *Terpinol*,
O, welches im Vacuum zwischen 99° und 105° destillirt
lrehend ist; $[\alpha]_D = - 64,3^0$. Es ist eine farblose, zähe
t von pfefferartigem Geruche und der Dichte 0,961.
öhnlichem Luftdrucke siedet es zwischen 218 und 223°
etzung. Mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich in
zu einem *Dichlorhydrate*, $C_{10}H_{16} . 2 HCl$. — Durch Ein-
on alkoholischem Kali auf das im Vacuum von 95 bis
ehende, schwach rechtsdrehende ($[\alpha]_D = + 1,6^0$) *Acetat*,
H_4O_2, bildet sich eine im Vacuum von 99 bis 102°
le Flüssigkeit, welche wie das Terpinol zusammen-
. Dieselbe ist ebenfalls linksdrehend (Ablenkungs-
17° 24′ in 10 cm dicker Schicht). Nach einiger Zeit
ch aus dieser Flüssigkeit Krystalle von linksdrehendem
(*Borneol*) aus, welche, durch Sublimation gereinigt,
chmelzen; $[\alpha]_D = - 26,6^0$. Die von den Krystallen
Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffgas behandelt, um
undenes Terpilen und Terpinol in Dichlorhydrate über-
nd dann abermals im Vacuum destillirt. Der zwischen
° übergehende Antheil liefert abermals ein krystalli-
henol, welches aber rechtsdrehend ist; $[\alpha]_D = + 13,9^0$. —
lritten, im Vacuum zwischen 105 und 110° destillirenden
-Acetate erhält man auf die angegebene Art ein Ge-
Terpinol und *Camphenol*, aus welchem sich ein stark
des ($[\alpha]_D = - 43,6^0$) Camphenol isoliren läfst. Diese

3. f. 1885, 1219 f. (Tanret).

drehungsvermögen des Laurineencamphers.

Phenole.

E. Bamberger[1]) fand, dafs die *Anisole*
und bei hoher Temperatur im Sinne der
$O(C_nH_{2n+1}) = C_xH_y\text{–}OH + C_nH_{2n}$ in das en
und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreih
So entsteht aus *β-Naphtol-Aethyläther* β-Nap
aus *Thymol-Aethyläther* Thymol und Aethy
(*Phenol-Aethyläther*) Phenol und Aethylen, s
äther Phenol und Butylen (Isobutylen?), aus
thyläther) Phenol und Aethylen.

A. Hand[2]) bestritt die Existenz des vo
gestellten *vierten Monobromphenols*. Er stel
zunächst nach Fittica's Vorschrift[4]) durch
Brom auf die Lösung von Phenol in absolute
erhielt auch in der That ein *Monobromphen*
235 bis 238° und dem spec. Gewichte 1,840
bei — 18° nicht erstarrte. Ferner wurde
Brenken[5]) *p-Monobromphenol* durch Destillat

ieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen eisessig-
ösungen von Brom und Phenol ebenfalls nach Hübner
nken[1]) gewonnen. Nach den beiden letzten Methoden
s *p-Monobromphenol* stets in schönen Krystallen vom
unkte 64° und dem Siedepunkte 236 bis 238° (resp. 238°)
wie bereits von Hübner und Brenken[2]) angegeben.
den Beobachtungen Hand's schon eine kleine Menge
inreicht, um den Schmelzpunkt des p-Monobromphenols
rigen, ja sogar die Fähigkeit der Verbindung, zu kry-
, hierdurch gänzlich aufgehoben werden kann, so stellte
e das Fittica'sche Monobromphenol nochmals dar,
edoch das Rohproduct vor der Destillation vollständig
ser. Das nunmehr beim Rectificiren erhaltene Product
e Eigenschaften des p-Monobromphenols. Auch der
nach Fittica's Methode dargestellte, nicht krystalli-
örper erstarrte, als eine Spur des zuletzt erhaltenen
mphenols demselben zugesetzt wurde, vollständig zu
vom Schmelzpunkt 64°, welche sich ebenfalls als
mphenol erwiesen. Aus vorstehenden Versuchen schliefst
ſs das von Fittica erhaltene *vierte Monobromphenol*
Wasser enthaltendes *p-Monobromphenol* gewesen sei[3]).
den drei vorstehenden Methoden dargestellte *p-Mono-*
wurde von Lüdecke krystallographisch[4]) untersucht.
at war folgendes: Krystallsystem: tetragonal; Axen-
: $a : c = 1 : 0{,}4644$. — Gemessene Winkel: $p : p =$
$= 45^0 41'$ bis $44^0 56'$; $s : p = \pi(1\bar{0} . \bar{3} . 3) : (\bar{1}\bar{1}1) =$
$28^0 40'$; $s : p = \pi(\bar{3} . 10 . 3) : (111) = 47^0 29'$; $s : s$
$) . 3) : \pi(3 . 10 . \bar{3}) = 69^0 33'$. — Die Krystalle der
täten stimmen vollkommen überein, zeigen optische
und sind optisch zweiaxig.

hlau[5]) stellte den *Nitrosophenolunterchlorigsäureäther*,
l, dar, indem Er 1 g Nitrosophenol unter Erwärmen

1873, 410 f. — [2]) Daselbst; der Siedepunkt des p-Monobrom-
lort zu 235 bis 236° angegeben. — [3]) Vgl. Fittica: diesen
- [4]) Vgl. JB. f. 1883, 900 (Grünling). — [5]) Ber. 1886, 280.

in 500 ccm Wasser löste, abkühlte, 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,185 und dann Chlorkalklösung zusetzte, bis die Flüssigkeit nach unterchloriger Säure roch. Der Aether fällt in feinen, gelben Nadeln aus, welche leicht unterchlorige Säure abgeben und sich daher durch Krystallisation nicht reinigen lassen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol läfst sie sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Thioschwefligsaures Natrium, einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Lösung des Aethers zugefügt[1]), bewirkt die quantitative Umwandlung desselben in *Monoamidophenol.* Der *Nitrosophenolunterchlorigsäureäther* wird durch Alkalien in Nitrosophenol und unterchlorige Säure, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in *Chinon*, Hydroxylamin und unterchlorige Säure gespalten. Die Constitution des Aethers ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, jedoch glaubt Möhlau in der Existenzfähigkeit desselben eine Thatsache gefunden zu haben, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims[2]) spricht.

A. Kollrepp[3]) veröffentlichte eine sehr ausführliche Abhandlung über Derivate der *gechlorten p-Nitrophenole.* — Am besten läfst sich *p-Mononitrophenol* (Schmelzpunkt 114°)[4]) durch Einwirkung der berechneten, im Entstehungszustande befindlichen Menge Chlor in *Monochlornitrophenol (o-Chlor-p-nitrophenol)* überführen. Das p-Nitrophenol mufs frisch aus Salzsäure umkrystallisirt sein; das Chlor wird durch Zersetzung der genau abgewogenen Menge von chlorsaurem Kali mit Salzsäure gewonnen. Man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen: Getrocknetes p-Nitrophenol (25 g) wird in einem dickwandigen Filtrirkolben in concentrirter Salzsäure (etwa 1000 ccm) unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten — wobei das p-Nitrophenol gröfstentheils auskrystallisirt — der Kolben luftdicht verschlossen, luftleer ge-

---

1) Dasselbe Verfahren wendete T. Sandmeyer (in der JB. f. 1885, 1159 besprochenen Abhandlung) zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Unterchlorigsäure-Aethyläther an. — 2) Vgl. Goldschmidt: JB. f. 1884, 967 f. (Synthese des Nitrosophenols aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin). — 3) Ann. Chem. 234, 1. — 4) JB. f. 1874, 466.

nd durch einen Tropftrichter eine Lösung von chlor-
Kalium (7,344 g) in Wasser (150 ccm) einfliefsen lassen.
ntwickelte Chlor wird vollständig absorbirt, die Krystalle
phenols verschwinden und schliefslich erstarrt der In-
Kolbens zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus
Nädelchen von Chlornitrophenol besteht. Gegen Ende der
n mufs stark geschüttelt werden. Aus der von den Kry-
etrennten Flüssigkeit kann durch Abdampfen eine weitere
er Verbindung erhalten werden. *Monochlornitrophenol*,
O_2OH, färbt Wasser schön gelb, löst sich schwer in
leicht in heifsem Wasser und krystallisirt in langen,
atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 110°. In
Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich; mit Wasser-
verflüchtigt es sich etwas. *o-Monochlor-p-amidophenol*,
H_2OH, entsteht in Form seines salzsauren Salzes durch
n des Chlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure und
ng des gebildeten Zinndoppelsalzes durch Schwefelwasser-
das Filtrat von Schwefelzinn mufs während des Ein-
Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieses Einleiten bis
igen Erkalten der Lösung fortgesetzt werden, da sonst
aure Chloramidophenol gröfstentheils verharzt. Dasselbe
irt, auf diese Weise dargestellt, in glänzenden, weifsen
en, aus heifser, concentrirter Salzsäure fällt es beim
in rhombischen Blättchen aus. Das freie *o-Monochlor-
henol* läfst sich aus der wässerigen Lösung des Salzes
hlensaures Natrium ausfällen. Die wässerige und die
che Lösung der Base zersetzen sich schnell unter Ab-
g brauner Flocken. Aus kaltem Alkohol und Aether,
s heifsem Wasser krystallisirt Chloramidophenol in
om Schmelzpunkt 153°. Um Zersetzung zu vermeiden,
ohl beim Umkrystallisiren der Base wie ihrer Salze
wasserstoff eingeleitet werden. Das *schwefelsaure Salz*,
$HNH_2)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$, krystallisirt in weifsen, glänzenden
en, das *oxalsaure Salz*, $(C_6H_3ClOHNH_2)_2 . C_2O_4H_2 . 3,5H_2O$,
Nadeln, das *saure weinsaure Salz*, $(C_6H_3ClOHNH_2) . C_4H_6O_6$,
n, monoklinen Krystallen. — Das *Dichlor-p-nitrophenol*,

$C_6H_2Cl_2NO_2OH$, welches bereits von Seifart[1]) und Armstrong[2]) dargestellt wurde, läfst sich wie das Monochlor-p-nitrophenol aus p-Nitrophenol gewinnen, nur mufs die doppelte Menge chlorsaures Kalium (14,688 g auf 200 ccm Wasser) angewendet werden. Die abgeschiedenen Krystalle lösen sich nur wenig in kochendem Wasser, sie sind in Aether und Chloroform, sowie in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich und werden am besten aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten der Lösung in rhombischen Säulen anschiefsen. Der Körper schmilzt bei 125° und zerfällt bei höherer Temperatur in *Dichlorchinon*, Stickoxyd und Stickstoff. — *Dichlornitrophenolkalium*, $C_6H_2Cl_2NO_2OK . H_2O$, krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. — *Dichlornitrophenolcadmium*, $[(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cd]_2 . 7 H_2O$, bildet schöne, gelbe Nadeln und ist in heifsem Wasser leicht löslich. — *Dichlornitrophenolkupfer*, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cu . 5 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, gelbgrünlichen Nadeln. — Das *salzsaure Salz* des *Dichlor-p-amidophenols*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2 . HCl$, entsteht durch Reduction des Dichlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure, wobei die bei der Darstellung des salzsauren Monochloramidophenols angegebenen Vorsichtsmafsregeln ebenfalls beobachtet werden müssen, und krystallisirt in langen, weifsen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft sehr beständig sind und sich in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich reichlich auflösen. Das aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von kohlensaurem Natrium ausfallende freie *Dichloramidophenol*[3]) krystallisirt aus kochendem Wasser oder am besten aus Benzol in langen, weifsen Nadeln[4]). In Aether und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich; sie schmilzt bei 167°. *Bromwasserstoffsaures Dichloramidophenol*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2 . HBr$, schiefst beim Erkalten seiner Lösung in kochendem Wasser in wohl ausgebildeten, hexagonalen Tafeln an. Durch Silbernitrat wird es

[1]) JB. f. 1869, 434 (Orthonitrodichlorphenol). — [2]) JB. f. 1871, 472. — [3]) JB. f. 1869, 435 (Orthoamidodichlorphenol). — [4]) Seifart (daselbst) erhielt die Base in Blättchen.

rchinon oxydirt. Das *oxalsaure Salz*, $(C_6H_2Cl_2OHNH_2)_2$ ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt im Erkalten in langen, weifsen, zu Büscheln vereinigten Das *salpetersaure Salz*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2.HNO_3$, bildet rhombische Tafeln und schmilzt bei 110° unter Zer- — Die Darstellung eines *Trichlornitrophenols* durch g der für den Ersatz dreier Wasserstoffatome be- Chlormenge auf p-Nitrophenol gelang nicht, es entstand ein Gemenge von *Chloranil* mit *Dichlor-p-nitrophenol*. *lorchinon*, $C_6H_3ClO_2$ vom Schmelzpunkt 57° [1]), läfst sich h Oxydation einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung von schwefelsaurem *Monochloramido-* : einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kalium Auf dieselbe Weise entsteht aus schwefelsaurem Di- phenol ein *Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$ (Schmelz- °), welches mit dem bereits von Weselsky [2]) und auf anderen Wegen erhaltenen Dichlorchinon identisch *chlorchinonchlorimid*, $C_6H_3ClNClO$,[4]) entsteht aus dem Chloramidophenol durch Behandlung desselben mit ösung: $C_6H_3ClNH_2OH.HCl + Cl_4 = C_6H_3ClNClO$ Dabei mufs eine verdünnte Lösung von Chloramido- rhydrat (6 g Salz, 500 ccm Waser und etwas Salzsäure) , die Lösung während der Dauer des Versuchs auf 0° nd die Chlorkalklösung aus einer Bürette zugetröpfelt Die Einwirkung ist beendet, sobald die Flüssigkeit eine Farbe angenommen hat. Es tritt dann ein Geruch nimid auf und das *Chlorchinonchlorimid* krystallisirt , gelben, flockigen Nadeln aus. Der Körper löst sich kaltem, leichter in heifsem Wasser und ist mit Wasser- üchtig, wobei er sich jedoch gröfstentheils zersetzt olben eine kohlige Masse hinterläfst. Aus heifsem

1880, 729; f. 1881, 631. — [2]) JB. f. 1870, 629. — [3]) JB. f. 1867, gl. die Arbeiten über *Chinonchlorimide*: JB. f. 1873, 726 nd Bennewitz: Orthodichlorazophenol); JB. f. 1878, 501 B. f. 1879, 515 (Schmitt und Römcke); JB. f. 1881, 545 d Andresen).

Alkohol krystallisirt das Chlorchinonchlorimid in zolllange Gruppen vereinigten, stark glänzenden Nadeln. Auch i essig, sowie in Alkohol und Aether ist es löslich. Bei 87° sc es zu einem dunkelbraunen Oel, welches sich bei 110° unt scheidung von Kohle zersetzt. Zur Darstellung des Chlorc chlorimids ist es jedoch keineswegs nöthig, vom reinen salz Chloramidophenol auszugehen. Man kann vielmehr die kalklösung direct auf die salzsaure Lösung des durch Red von Monochlor-p-nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäur stehenden *Zinndoppelsalzes* einwirken lassen. Die Flüssigkei sich anfangs blutroth, schliefslich rein gelb und es scheid dann bei heftigem Umrühren das *Chlorchinonchlorimid* in k citronengelben Krystallen aus. — Auf ganz dieselbe Weis das Chlorchinonchlorimid aus dem salzsauren Chloramido wird auch das *Dichlorchinonchlorimid*, $C_6H_2Cl_3NO$, aus der sauren *Dichloramidophenol*, resp. dessen Zinndoppelsalz wonnen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blätt gelben Krystallen, welche sich gegen Lösungsmittel wie das chlorchinonchlorimid verhalten, bei 67 bis 68° schmelze sich unter Bildung kohliger Massen bei 170° zersetzen. - das Chinonchlorimid durch schweflige Säure in p-Amidop sulfosäure [1]), so wird *Chlorchinonchlorimid* durch dieses R in *Monochloramidophenolsulfosäure* übergeführt. Diese Säure sich, jedoch nur langsam, wenn man Chlorchinonchlorimi Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und schweflige einleitet. Vortheilhafter läfst man jedoch saures schweflig Natrium auf eine Mischung von Chlorchinonchlorimid und W in einem dickwandigen, fest verschlossenen Kolben in der einwirken, filtrirt die entstandene Chloramidophenolsulfosäu und wäscht dieselbe mit kaltem Wasser aus. Aus heifsem W krystallisirt die Säure in weifsen, verfilzten Nadeln, in koche verdünntem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, nicht da in Aether, Benzol und Chloroform. Die zuerst erhaltenen N von Chloramidophenolsulfosäure verwandeln sich bei län

---

[1]) JB. f. 1873, 667 f.; f. 1880, 733.

unter Wasser in kleine, harte, rhombische Krystalle, tionen von Prisma mit Pyramide, welche, aus kochendem umkrystallisirt, wieder in Nadeln übergehen. Den rhom- Krystallen kommt die Formel $[C_6H_2(Cl, OH, NH_2, SO_3H)]_2$ den Nadeln die Formel $C_6H_2(Cl, OH, NH_2, SO_3H)$ zu; das asser der rhombischen Krystalle entweicht bei 120°. — dophenolsulfosäure zersetzt sich erst oberhalb 250°, sie Silberlösung und Fehling'sche Lösung; aus ihrer Lösung niakalischem Wasser wird sie durch Säuren wieder aus- Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle lassen sich aus ramidophenolsulfosäure nicht gewinnen, da diese Ver- n aufserordentlich unbeständig sind, wohl aber Salze ermetalle, wenn man mit sauren Lösungen arbeitet und fs die essigsauren Salze der betreffenden Metalle mit fsen, wässerigen Lösung der Säure vermischt. Es wurde Weise dargestellt das *Monochloramidophenolsulfos. Kupfer*, $H_2OHSO_3)_2Cu$, mikroskopisch kleine, gelbbraun ge- deln, welche sich nicht in kaltem, aber etwas in heifsem ösen; ferner das *Zinksalz*, $(C_6H_2ClNH_2OHSO_3)_2Zn$, tige, weifse Prismen des rhombischen Systems, welche n Wasser etwas leichter löslich sind, wie das Kupfer- ie das *Nickelsalz*, $(C_6H_2ClNH_2OHSO_3)_2Ni$, ein grün- ystallinisches Pulver, welches in heifsem Wasser sehr slich ist. Bei der Einwirkung von saurem, schweflig- atrium auf *Dichlorchinonchlorimid* unter den vorstehend nen Verhältnissen entsteht auffallender Weise nicht *loramidophenolsulfosäure*, sondern dieselbe *Monochlor- olsulfosäure*, wie aus Monochlorchinonchlorimid und sulfit. Aufserdem bildet sich noch ein anderer Körper r Menge, welcher aus heifsem Wasser in citronengelben, Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich ein *Dichlor- enol* ist. — *Monochlordiazophenolsulfosäure*, $C_6H_3ClN_2SO_4$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf

auch Bennewitz: JB. f. 1873, 668 (Orthodiazophenolsulfo-

Chloramidophenolsulfosäure, welche zuvor in heifsem Alkohol gelöst und durch Abkühlen der Lösung gröfstentheils wieder abgeschieden worden ist. Man setzt das Einleiten der salpetrigen Säure fort, bis der Alkohol vollständig gesättigt ist und fällt die Diazoverbindung durch Aether aus. Da indessen so nur kleine Mengen dieses Körpers entstehen, so ist folgendes Verfahren vorzuziehen: Chloramidophenolsulfosäure wird in eiskaltem Wasser vertheilt, salpetrige Säure eingeleitet und die freie Diazoverbindung aus der gelbrothen Lösung durch concentrirte Salzsäure oder besser durch Chlorwasserstoffgas in schönen, irisirenden, glänzenden Krystallen ausgefällt. Löst man diese Krystalle in möglichst wenig Wasser und setzt rauchende Salzsäure hinzu, so scheiden sich ziemlich grofse, rhombische Säulen der Verbindung aus. Die *Monochlordiazophenolsulfosäure* löst sich sehr leicht mit hochgelber Farbe in Wasser, sehr schwer mit dunkelrother Farbe in Eisessig, gar nicht in Alkohol und Aether. Sie ist sehr beständig; ihr Krystallisationswasser entweicht theilweise schon beim Stehen der Säure über Schwefelsäure, vollständig bei 100°. Bei 170° zersetzt sich der Diazokörper unter schwacher Verpuffung; lange mit absolutem Alkohol gekocht, löst er sich unter Stickstoffentwickelung zu Chlorphenolsulfosäure. Alkalisalze der Chlordiazophenolsulfosäure konnten nicht gewonnen werden, wohl aber Salze der Schwermetalle und der Erdalkalimetalle, welche sich aus der wässerigen Lösung der Diazosäure leicht abscheiden lassen. *Monochlordiazophenolsulfos. Silber*, $C_6H_2ClN_2SO_4Ag \cdot 2H_2O$, krystallisirt in gelben, hexagonalen Tafeln, ist in kaltem Wasser wenig löslich und gegen Licht beständig; *Monochlordiazophenolsulfos. Baryum*, $[(C_6H_2ClN_2SO_4)_2Ba]_2 \cdot 15H_2O$, bildet glänzende, gelbe Nadeln und ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich. Versetzt man eine wässerige Lösung von Chlordiazophenolsulfosäure mit Bromwasser, so entsteht ein gelbrother Niederschlag von *p-Diazochlorbromphenol*, $C_6H_2ClBrN_2O$, welches sich aus heifsem Aether, Benzol und Chloroform beim Erkalten in gelbrothen Nadeln, aus kochendem Alkohol, in welchem es sich reichlich löst, beim Erkalten in goldglänzenden, blätterigen Krystallen ausscheidet und bei 150° mit heftigem Knall explodirt.

overbindung ist ziemlich beständig und läfst sich ohne aufbewahren; durch Kochen mit Säuren, ebenso bei g eines Brom-Ueberschusses bei ihrer Darstellung nter Stickstoff-Entwickelung zersetzt. *Chlorwasserstoff-iazochlorbromphenol*, $C_6H_2ClBrOH{-}N{=}NCl$, durch Ein- Diazokörpers in warme Salzsäure dargestellt, krystal-gen, weifsen Nadeln und mufs mit Aether ausgewaschen es sich an feuchter Luft unter Wasseraufnahme zer-*rwasserstoffsaures p-Diazochlorbromphenol-Platinchlorid*, $OH{-}N{=}NCl)_2 . PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid lzsauren Lösung des Diazochlorbromphenols in gelben n nieder und ist durch Wasser leicht zersetzbar. — Da Arbeiten von Faust und Müller[1]), Armstrong[2]) t[3]) den beiden Körpern, welche als Ausgangsmaterial ämlich dem Chlornitrophenol ($OH : Cl : NO_2$) die Con-: 2 : 4 und dem Dichlornitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : Cl$) g 1 : 2 : 4 : 6 zukommt, so ergiebt sich auch für das *hinonchlorimid* (O : Cl : NCl) die Stellung 1:2:4, für *chinonchlorimid* (O : Cl : NCl : Cl) die Stellung 1 : 2 : 4 : 6 *Monochloramidophenolsulfosäure* ($OH : Cl : NH_2 : SO_3H$) r 1 : 2 : 4 : 6, da sich diese Säure sowohl aus dem onchlorimid, wie aus dem Monochlorchinonchlorimid ist.

npert[4]) berichtete über die Darstellung von Derivaten *-p-amidophenols*, welches Er nach der Vorschrift von und Andresen[5]) aus salzsaurem p-Amidophenol eim Auflösen des salzsauren Trichlor-p-amidophenols hinterblieb ein Rückstand, welcher, aus Alkohol um-, als ein Gemenge von *Tetrachlorhydrochinon* mit *hlorhydrochinon* erkannt wurde, da er sich durch mit Salpetersäure in *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*) über-. Das Tetrachlorhydrochinon (resp. Trichlorhydro-n entweder direct durch die Einwirkung von Chlor

1872, 392 f. — [2]) JB. f. 1871, 472. — [3]) JB. f. 1869, 434. — . [2] 33, 371. — [5]) JB. f. 1881, 545.

des Trichlor-p-amidophenolchlorhydrats wurde
flockigen Masse (Tetrachlorhydrochinon) abfiltrir
Menge Alkohol vermischt und salpetrige S
wodurch *Trichlordiazophenol*, C_6HCl_3=[–N=N
gelben Nädelchen ausfällt. Diese Diazoverbin
beständig, verharzt bei längerem Kochen mit
weise, entzündet sich bei 137° und löst sich
Alkohol und Benzol, gar nicht in Aether. W
phenol mehrere Stunden am Rückflufskühler
Alkohol gekocht, so entsteht unter starker Stic
und Bildung von Acetaldehyd ein *Trichlorph*
Nachdem der Alkohol durch Destillation entfe
Product mit Wasserdampf behandelt, wobei d
theils als weifse Nadeln, theils als ein in der W
des Oel übergeht. Durch Auflösen in Alkohol
Wasser erhält man es rein in langen, weifsen
Nadeln. Dieses Trichlorphenol ist löslich in
Alkohol und Petroleumäther, besitzt einen s
phenolartigen Geruch, schmilzt bei 53 bis 54
252 bis 253°. Sein *Natriumsalz* krystallisirt i
klinen Prismen, aus der Lösung des *Amm*
gefärbte Nadeln) fällt salpetersaures Silber ein
Salzsäure scheidet das Trichlorphenol aus s
Lösung unverändert ab. — *Trichlorphenetol*, C_6H_2

h zweistündiges Erhitzen von Trichlorphenol mit rid gewinnen. Das überschüssige Acetylchlorid wird sser zersetzt, dann wird mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und rectificirt. Die Acetyl-; ist ein farbloses Oel, welches bei 258 bis 259° siedet. *Trichlorphenol* (Schmelzpunkt 53 bis 54°) aus Trichlor-l wurde mit dem bereits von Chandelon[1]) aus d alkalischer Hypochloritlösung, von Laurent[2]) sowie [3]) aus Phenol und Chlor dargestellten *Trichlorphenol* tution $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,4,6]})$ verglichen und zu diesem tzteres nach der Vorschrift von Faust dargestellt. rch Chlorirung von Phenol erhaltene *Trichlorphenol* ei 68° und siedet bei 243,5 bis 244,5°, sein *Trichlor-*ystallisirt in weifsen Prismen, welche bei 43 bis 44°

Auch gegen salpetrige Säure (resp. Salpetersäure) ich beide Trichlorphenole verschieden. Während das nol aus Phenol in alkoholischer Lösung zu *Dichlor-*dirt wird[4]), liefert das Trichlorphenol aus Trichlor-l sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf lische Lösung desselben[5]), wie auch beim gelinden mit starker Salpetersäure ein *Trichlornitrophenol*, NO_2, welches aus Alkohol in weifsen, stark gelb Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in Lösungs-mlich leicht löslich, ihr Staub greift die Schleimhäute ie schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Trichlorphenol elzpunkte 53 bis 54° geht beim Behandeln mit ichender Salpetersäure in *Trichlorchinon* über. Als oduct entsteht das erwähnte Trichlor-p-nitrophenol, ine der Formeln $C_6H(OH_{[1]}, Cl_{3[2,3,6]}, NO_{2[4]})$ oder $Cl_{3[2,3,5]}, NO_{2[4]})$ zukommen mufs. *Trichlornitrophenetol*, $, OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid *or-p-nitrophenolnatrium*; es krystallisirt in langen,

---

1882, 671 f.; f. 1883, 897 f. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 43, 209. — , 613. — [4]) Vgl. JB. f. 1867, 614. — [5]) Nach dem Verfahren ky, JB. f. 1870, 629.

weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 68 bis 69°. — Das
directe Chlorirung von Phenol gewonnene *Trichlorphenol*
mit Phosphorpentachlorid etwa 36 Stunden lang im Ro
210 bis 220° erhitzt und das Reactionsproduct in
gegossen, wobei ein gelbliches Oel ausfiel. Demselben lie
durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium das unze
Trichlorphenol entziehen, sowie der krystallinisch ersta
Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisiren. Es entste
art unsymmetrisches *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_{4[1,2,4,6]}$, schöne
Nadeln vom Schmelzpunkte 50 bis 51° und dem Siede
238 bis 240°, welche mit Wasserdampf flüchtig sind. So
für das Trichlorphenol vom Schmelzpunkte 68° [1]) die Const
$C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,4,6]})$ nochmals bewiesen. — Das mit
Körper isomere Trichlorphenol (Schmelzpunkt 53 bis 54
Trichlordiazophenol liefert bei der Behandlung mit Ph
pentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur *Trichlorphenylph*
säureäther, bei höherer Temperatur (210 bis 220°) *Pentachlo*
(Schmelzpunkt 85 bis 86°). — Welche der beiden Structurf
$C_6H_2(OH_{[1]},Cl_{3[2,3,5]})$ oder $C_6H_2(OH_{[1]},Cl_{3[2,3,6]})$ diesem Tr
phenol zukommt, konnte einstweilen noch nicht entsc
werden. — *Trichlordiazophenolsulfosaures Natrium* entsteht
Eintragen von Trichlordiazophenol in eine concentrirte wä
Lösung von schwefligsaurem Natrium und scheidet sich
Erkalten der tiefgelb gefärbten Flüssigkeit in gelben Nadel
Salzsäure zersetzt das in möglichst wenig Wasser g
Natriumsalz unter Bildung der *Trichlordiazophenolsulf*
$C_6HCl_3=[-N=NSO_3H,-OH]$, einer krystallinischen gelbe
stanz. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wird
Chlorbaryum ein krystallinisches, rothgelbes *Baryumsalz*
Sowohl dieses Salz wie die Säure zersetzen sich beim Er
unter Explosion. — Beim Uebergiefsen mit Jodwassersto
geht das Trichlordiazophenol in *Trichlorjodphenol*, C_6HCl
über. Das Reactionsproduct wurde mehrmals mit schw
Säure ausgekocht, mit Thierkohle entfärbt und sechsm

---

[1]) JB. f. 1884, 965 f. (Daccomo).

dünntem Alkohol, welcher unter 0° abgekühlt war, llisirt. Die Verbindung erscheint in weifsen Nadeln melzpunkte 79 bis 80° und liefert, mit Aethyljodid in cher Lösung erhitzt, *Trichlorjodphenetol*, $C_6HCl_3JOC_2H_5$, Nadeln vom Schmelzpunkte 60 bis 61°. — Leitet man chlorjodphenetol Chlorgas, so entsteht nicht Tetrachlor- ondern *Pentachlorphenol* (*Perchlorphenol* [1]) vom Schmelz- 86 bis 187°.

Mittheilung von A. Smolka [2]) über einige neue *Pikrate* in einer anderen Zeitschrift [3]) veröffentlicht worden.

Villgerodt und M. Ferko [4]) erhielten *Mononitroanisole* onitrophenetole nach der für die Gewinnung von Anisol ıetol von Kolbe [5]) angegebenen Methode, indem Sie die ze der Mononitrophenole mit einem Ueberschufs von resp. äthylschwefelsaurem Alkali bei Gegenwart von bis auf 200° erhitzten. Die entstandenen Aether wurden alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch on mit Wasserdampf in sehr reinem Zustande erhalten. ıelzpunkt des *p-Mononitroanisols* [6]) wurde bei 54° (bis- gabe 51°), derjenige des *p-Mononitrophenetols* [7]) bei 60° Angabe 57 bis 58°) gefunden. Das *o-Mononitroanisol* *o-Mononitrophenetol* wurden ölförmig erhalten.

laus und H. Schweitzer [8]) haben *Chlorderivate* von und *Toluchinonen* dargestellt. Nach dem früher von ıd Riemann [9]) angegebenen Verfahren wurde nunmehr *-kresol* auch aus *reinem* o-Kresol gewonnen. Das ılor-o-kresol besitzt die bereits [10]) für diese Verbindung ıen Eigenschaften; es schmilzt bei 54° und bildet mit kein krystallisirendes Salz. Bei der Oxydation durch re in Eisessiglösung entsteht aus dem Dichlor-o-kresol ıge von *Dichlortoluchinon* und *Trichlortoluchinon*, während nur letzterer Körper gefunden wurde. Dieses Dichlor-

f. 1872, 394 f.; f. 1885, 1233 f. — [2]) JB. f. 1885, 1240. — [3]) Wien. (2. Abth.) 92, 1323. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 152. — [5]) JB. f. — [6]) JB. f. 1878, 549. — [7]) JB. f. 1878, 502. — [8]) Ber. 1886, B. f. 1883, 925. — [10]) JB. f. 1883, 926.

toluchinon ist mit einem der Dichlortoluchinone, welche aus o- oder m-Kresol durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten werden, nicht identisch, da das aus denselben dargestellte Dichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen flüchtig, das aus dem Einwirkungsproduct von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf o-Kresol durch Reduction mit schwefliger Säure erhaltene Dichlortoluhydrochinon aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. — Wird Dichlor-o-kresol in wässeriger Lösung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, ein Ueberschufs von Schwefelsäure vermieden und nur so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist, so entsteht viel *Monochlortoluchinon*, $C_7H_5ClO_2$, gelbe Nadeln, welche bei 90° schmelzen, sich leichter in heifsem wie in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen, unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure behandelt, geht Monochlortoluchinon in *Monochlortoluhydrochinon*, $C_7H_7ClO_2$, über, welches aus Aether in farblosen, langen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 115° krystallisirt, sich unzersetzt sublimiren läfst und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — Für das *Dichlor-o-kresol* ist die Formel $C_6H_2\equiv[=Cl_{2[1,6]}, -CH_{3[3]}, -OH_{[4]}]$ ziemlich wahrscheinlich, die Richtigkeit derselben mufs jedoch durch weitere Versuche entschieden werden. — Beim Chloriren [1]) von m-Kresol entsteht immer nur *ein Dichlor-m-kresol*, farblose Nadeln, welche constant bei 46° schmelzen. Dasselbe wird von kaltem Wasser fast gar nicht, von heifsem etwas leichter aufgenommen, in den übrigen gebräuchlichen Mitteln löst es sich sehr leicht. Wird Dichlor-m-kresol mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so bilden sich geringe Mengen eines krystallisirten, sehr unbeständigen *Ammoniaksalzes* dieses Dichlorkörpers. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht aus dem Dichlor-m-kresol ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes Gemenge von viel *Dichlortoluchinon* mit wenig *Trichlortoluchinon*, welches, mit schwefliger Säure reducirt, in ei-

---

[1]) Nach der JB. f. 1883, 925 angegebenen Methode.

von *Dichlor-* und *Trichlortoluhydrochinon*, farblose Nadeln melzpunkte 174°, übergeht. Oxydirt man aber Dichlor-l mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in *wässeriger* so bildet sich reines *Dichlortoluchinon*, $C_7H_4Cl_2O_2$, gelbe, e Krystallblättchen, welche bei 103° unter theilweiser ion schmelzen. Das daraus durch Einwirkung von er Säure entstehende *Dichlortoluhydrochinon* krystallisirt sen Krystallnadeln, welche sich gegen Lösungsmittel wie lor-m-kresol verhalten, bei 171° schmelzen und unzersetzt n.

ı E. Nölting[1]) läfst sich *Trinitro-m-kresol*[2]) leicht aus *'in* durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindung tersäure erhalten.

ulpius[3]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über iese des *Thallins* (*Tetrahydro-p-chinanisol*[4]), welchem en sei, dafs bis jetzt das *schwefelsaure*, *weinsaure* und *Thallin* therapeutische Verwendung in gröfserem Mafs-unden haben.

fslich einer Untersuchung von Eijkmann[5]), welcher in rischen Oele der Blätter von *Illicium religiosum* aufser Substanzen auch *Eugenol* und *Shikimol* gefunden hatte, tztere mit dem *Safrol*[6]) identisch ist, hat Th. Poleck[7]) ersuchung[8]) des Safrols wieder aufgenommen, da Eijk-s dem Shikimol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat säure erhielt, welche Säure Schiff[9]) bei der Oxydation ls nicht auffand. Poleck fand, dafs bei der Oxydation l in der Kälte mit einer Lösung von übermangansaurem l : 40) neben Kohlensäure, Ameisensäure und Propion-h *Piperonylsäure*, allerdings nur in geringer Menge, ent-rch wiederholte Behandlung mit Kaliumpermanganat e Piperonylsäure nicht in Oxalsäure übergeführt werden. r über die Constitution des Safrols ausgesprochene An-

1886, 136. — [2]) JB. f. 1881, 565; f. 1882, 685; f. 1885, 1269. — arm. [3] 24, 777. — [4]) JB. f. 1885, 1248 f. — [5]) JB. f. 1885,) JB. f. 1869, 783. — [7]) Ber. 1886, 1094. — [8]) JB. f. 1884, 1469. 1884, 1468.

sicht[1]) kann daher nicht aufrecht erhalten werden, sondern es erscheint die von Eijkmann für das Safrol aufgestellte Formel $C_6H_3\equiv[-O-CH_2-O-,-C_3H_5]$ als die richtige, so dafs also das Safrol als der *Methylenäther eines dihydroxylirten Allylbenzols* aufzufassen ist. Mit dieser Formel stimmt auch eine von Muraoka bestimmte *Molekularrefraction* des *Shikimols* (*Safrols*) gut überein.

M. Fileti[2]) stellte das *o-Isopropylphenol*[3]) und mehrere Derivate desselben dar. Zur Gewinnung des o-Isopropylphenols verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: 10 g Cumidin werden in 120 ccm Wasser vertheilt, mit 35 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,30) versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Sulfats erhitzt. Dann wird durch Schnee und etwas Salz gekühlt und unter beständigem Schütteln Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, wobei die Temperatur immer unter 10° bleiben mufs. Sobald nur noch wenig rothbraunes Sulfat vorhanden ist, hört man mit dem Zuleiten des Gases auf, schüttelt stark bis zur Verharzung des unangegriffenen Salzes und zersetzt die Diazoverbindung durch Wasser (200 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einigen Stunden zieht man das entstandene o-Isopropylphenol mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, verdunstet das Lösungsmittel und destillirt den Rückstand. In den bis 230° übergehenden Antheilen ist das o-Isopropylphenol enthalten. Nach mehrmaligem Rectificiren des Destillates geht fast Alles bei 210° über. Die Ausbeute beträgt bei richtiger Ausführung des Verfahrens, 60 bis 65 Proc. der theoretischen Menge. Anstatt der salpetrigen Säure kann man auch salpetrigsaures Kalium anwenden, man arbeitet dann am besten in salzsaurer Lösung. Das frisch dargestellte o-Isopropylphenol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Lichteinwirkung schnell erst gelb, dann roth gefärbt wird und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es siedet bei 212 bis 212,5° (corr.), hat ein specifisches Gewicht von 1,01243 bei 0°

---

1) JB. f. 1884, 1469. — 2) Gazz. chim. ital. 16, 113. — 3) JB. f. 18[illegible], 664 (Fileti, Cumophenol); f. 1879, 519; f. 1880, 663 (Spica, o-Cumophenol, flüssiges Cumophenol).

auf Wasser von 4°); sein Ausdehnungscoëfficient zwischen 00° ist gleich 0,0009138. Das so gewonnene o-Isopro- l erstarrte auch beim Abkühlen auf —35° nicht, während rat früherer Darstellung [1]) in einer Kältemischung von Schnee in Krystallen vom Schmelzpunkte 8 bis 10° er- orden war und durch öfter wiederholte Abkühlung der starrenden Antheile der Schmelzpunkt der Krystalle auf 6° erhöht werden konnte [2]). Der Grund dieses ver- n Befundes kann noch nicht angegeben werden. Das opropylphenol löst sich leicht und vollständig in Kali- d kann durch Aether der alkalischen Lösung theil- zogen werden. Mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit die Liebermann'sche Reaction [3]). Das *Acetylderivat*, $_7$, OC_2H_3O), entsteht durch Einwirkung von Acetyl- f o-Isopropylphenol und ist eine farblose, stark licht- , angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 228,7° edet und durch Wasser nicht zersetzt wird. Der r, $C_6H_4(C_3H_7, OCH_3)$, eine farblose Flüssigkeit vom te 198 bis 199° (corr.), kann durch Erhitzen des it Kaliumhydrat, Methylalkohol und Methyljodid er- rden. Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther*, $_7$, OC_2H_5), eine farblose, sehr bewegliche und licht- Flüssigkeit, siedet bei 208,6 bis 209,6° (corr.). Spica [4]) edepunkt des Aethyläthers 213° an; wahrscheinlich war rat durch p-Isopropylphenol-Aethyläther verunreinigt. lt trotzdem sein *o-Isopropylphenol* für identisch mit mophenol (o-Isopropylphenol) von Spica [4]). — *Mono- ropylphenol*, $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -Br_{[4]}]$, bildet Einwirkung der berechneten Menge Brom auf o-Iso- ol in eisessigsaurer Lösung. Das Brom wird ebenfalls re gelöst und tropfenweise der abgekühlten Lösung s zugesetzt. Das Rohproduct ist mit Wasserdampf zu

1880, 664. — [2]) Auch Spica (JB. f. 1879, 519) konnte sein ol (o-Isopropylphenol) durch Abkühlen nicht zum Erstarren [3]) JB. f. 1874, 454. — [4]) JB. f. 1879, 519.

destilliren, wonach das mit dem Wasser übergehende Oel beim Trocknen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das Monobrom-o-isopropylphenol bildet feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 47 bis 49°. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln und siedet gegen 250° unter theilweiser Zersetzung. Der *Methyläther des Monobrom-o-isopropylphenols* ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist und bei 250,4 bis 251,4° (corr.) siedet. — *Dibrom-o-isopropylphenol*, $C_6H_2\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, =Br_{2[2,4]}]$, entsteht sowohl beim gelinden Erwärmen der essigsauren Lösung des Monobromderivates mit der theoretischen Menge Brom, als auch direct durch Einwirkung der theoretischen Menge Brom auf o-Isopropylphenol. Im zweiten Falle muss während der Reaction gekühlt werden. Das Dibrom-o-isopropylphenol ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte gelb färbt, bei —30° nicht fest wird und sich bei der Destillation vollständig zersetzt. Beim Nitriren liefert es ein *Monobrom-nitroïsopropylphenol* vom Schmelzpunkte 87 bis 88°. Der *Methyläther* des *Dibrom-o-isopropylphenols* ist eine zähe, farblose Flüssigkeit, welche unzersetzt bei 278 bis 280° siedet. Zur Darstellung des *Nitroso-o-isopropylphenols*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{[4]}]$, vertheilt man 4 g o-Isopropylphenol in Wasser, setzt verdünnte Kalilauge bis zur vollständigen Lösung des Phenols zu, dann eine Lösung von Kaliumnitrit (4 g in 2500 ccm Wasser) und schliefslich verdünnte Schwefelsäure (3 : 100) bis zur sauren Reaction. Das Nitrosoderivat fällt in weifsen Flocken aus; es ist indessen wenig beständig und verharzt leicht. Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydirt, geht es in *p-Mononitro-o-isopropylphenol*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{2[4]}]$ (Schmelzpunkt 86°) über. Dasselbe Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von o-Isopropylphenol neben unreinem *o-Mononitro-o-isopropylphenol*. Die p-Verbindung ist fest und mit Wasserdampf nicht flüchtig; die o-Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig und wahrscheinlich flüssig. Das p-Mononitro-o-isopropylphenol krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, farblosen oder schmutzig weifsen Nadeln, es ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln

ich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Auch schen und kohlensauren Alkalien wird es aufgenommen; ampfen der roth gefärbten Lösungen scheiden sich die nden Salze ab. — *p-Monobrom-o-nitro-o-isopropylphenol*, $_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{2[2]}, -Br_{[4]}]$, bildet sich durch Einon concentrirter Salpetersäure auf reines p-Bromphenol in eisessigsaurer Lösung. Es krystallisirt in r langen, lebhaft gelb gefärbten Nadeln und schmilzt ı den üblichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. — *n-p-nitro-o-isopropylphenol*, $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]},$ $O_{2[4]}]$, durch Bromiren des obigen p-Nitro-o-isopropylhmelzp. 86°) in eisessigsaurer Lösung dargestellt, bildet lmutterglänzende Blättchen, welche bei 87 bis 88° mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser ch, in verdünntem Alkohol aber löslich sind. Dieselbe ; entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure -o-isopropylphenol. — Erhitzt man o-Isopropylphenol en lang mit Natrium in einem Strome von feuchter e auf 150° [1]), zieht mit Wasser aus, fällt mit Salzirt mit Ammoniumcarbonat, entfernt das unveränderte ch Ausschütteln mit Aether und fällt die wässerige hmals mit Salzsäure, so erhält man ein Gemenge von phenolmono- und -dicarbonsäure. Durch Behandeln form, in welchem die Monoverbindung löslich ist, beide Säuren trennen. Die *o-Isopropylphenolmono-*, $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -COOH_{[2]}]$, krystallisirt aus langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 71 bis sich am Lichte violett färben. Sie ist unzersetzt und mit Wasserdampf flüchtig. In Wasser ist sie h, leicht dagegen in den anderen üblichen Lösungsie in Chloroform. Ihre wässerige Lösung wird durch sehr intensiv blauviolett gefärbt. Von den Salzen ind das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* amorph, das rystallisirt aus kochendem Wasser in weifsen, mikro-

———

). f. 1859, 309; f. 1860, 291.

Einwirkung von Monochloressigsäure auf o
gewonnen; es krystallisirt aus kochendem W
glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 130 bi
Salzen der Säure wurden das *Baryum-*, *S*
Kupfersalz dargestellt. — Der *neutrale Phosp*
o-Isopropylphenols, $PO(OC_6H_4C_3H_7)_3$, entsteht
bei der Darstellung des *Monobromcumols*, welch
sammenbringen von o-Isopropylphenol (4 Mol
pentabromid (1 Mol.) erhält. Nachdem die
Erhitzen zu Ende geführt ist, wird das Mo
Wasserdampfstrome abdestillirt, der Rücksta
carbonatlösung gewaschen, mit Aether aus
Vacuum destillirt. Der neutrale Phosphorsäure
gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen n
unter 280 mm Druck unzersetzt bei 375 bis
Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht lösli
Alkohol. Das unreine, durch Destillation mit
haltene *o-Monobromcumol*, $C_6H_4=[-C_3H_{7[1]}, -Br$
aschelösung gewaschen, rectificirt und so als ein
keit vom Siedepunkte 205 bis 207° (corr.) gewo

A. Peratoner[1]) untersuchte das Verhalte
des *Dibrom-o-isopropylphenol-Methyläthers*[2])
— Bei der Darstellung des *o-Isopropylphenols*
scheinlich durch Einwirkung von Salzsäure

ende Flüssigkeit vom Siedepunkte 191°. — Je 5 g *onobromisopropylphenol-Methyläther*[1]) wurden zwei bis lang mit 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,30 , dann wurde Wasser zugesetzt und die in geringer Menge lene feste Substanz von der salpetersauren Lösung ge- Dieser Körper wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, g mit Aether ausgeschüttelt und dann aus der alka- ässerigen Lösung durch Salzsäure eine flockige Säure welche erst aus Wasser, dann aus einer Mischung von nd Wasser umzukrystallisiren war; sie ist als eine nicht *Dibrommethylsalicylsäure*, $C_6H_2 \equiv [-COOH, -OCH_3,$ zusehen. Die Säure krystallisirte in Flocken, welche sen Nädelchen bestanden, schmolz der Hauptmenge 183 bis 184° und lieferte, mit Methylalkohol und Salz- erificirt, einen *Methyläther* vom Schmelzpunkte 53°, it dem Methyläther der bei 193 bis 194° schmelzenden thylsalicylsäure[2]) identisch war. Aus der salpeter- sung des Oxydationsproductes (siehe oben) liefs sich *brommononitromethylsalicylsäure*, $NO_2-C_6H_2 \equiv [-COOH,$ r], deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystalli- kochendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle bei 4° lag, gewinnen. Der gröfste Theil des Monobrom- henol-Methyläthers wird bei der Oxydation zerstört, zuerst entstehende Monobrommethylsalicylsäure geht bei Gegenwart von Salpetersäure auftretende freie Dibrommethylsalicylsäure über, wie sich durch einen Versuch mit reiner Monobrommethylsalicylsäure[3]) be- fs. Bei der Oxydation des *Dibromisopropylphenol- rs*[4]) auf die angegebene Weise entstand als einziges product *Dibrommethylsalicylsäure* (Schmelzpunkt 191 Die Constitution des *Dibrom-o-isopropylphenols*[5]) ist $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[1]}, -OH_{[2]}, =Br_{2[3,5]}]$.

stig[6]) stellte einige neue Abkömmlinge des *Carva-*

· JB. S. 1252. — [2]) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren (Pera-) Daselbst. — [4]) Dieser JB. S. 1252. — [5]) Daselbst. — [6]) Ber.

crols[1]) dar. Zur Gewinnung des letzteren verdünnte Er 50 g *Carvol*[2]) mit 50 g käuflichem Kümmelöl, setzte 12 g glasige Phosphorsäure zu und erhitzte drei bis vier Stunden lang am Rückflufskühler. Das filtrirte Oel wurde destillirt, und aus den zwischen 232 bis 237° übergehenden Antheilen desselben reines Carvacrol vom Siedepunkte 236° gewonnen. *Carvacrolnatrium*, $C_{10}H_{13}ONa$, welches durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung von Carvacrol in dem vier- bis fünffachen Volum Petroleumäther entsteht, ist ein weifses krystallinisches Pulver, das aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. *Aethylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_2H_5$, bildet sich durch Erhitzen von 10,636 g Carvacrolnatrium mit 9,65 g Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade. Das hellgelbe Reactionsproduct wird dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das bei 235° siedende Aethylcarvacrol besitzt ölartige Consistenz und einen an Carotten erinnernden Geruch; es ist leichter als Wasser. *Benzoylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_7H_5O$, entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Carvacrol und Benzoylchlorid im Rohr auf dem Wasserbade. Die dunkelbraune Masse wurde mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet. Das Benzoylcarvacrol ist ein dickflüssiges, gelbgrün gefärbtes Oel, welches sich bei der Destillation über 260° zersetzt. — Das aus äquivalenten Mengen Carvacrol und Acetylchlorid erhaltene *Acetylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_2H_3O$, ist eine farblose Flüssigkeit. — Zur Umwandlung des Carvacrols in einen Oxyaldehyd nach der von Reimer und Tiemann[3]) entdeckten Reaction wurden 20 g Carvacrol, 60 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser auf 50 bis 60° erwärmt und dann 16 g Chloroform zugesetzt. Nachdem die Umsetzung durch halbstündiges Kochen beendet war, wurde durch Salzsäure ein dunkelbraunes Oel abgeschieden und sodann Wasserdampf eingeleitet, wobei ein auf dem Wasser schwimmendes Oel — unzersetztes Carvacrol — und eine schwere, sich unter dem

---

[1]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1878, 639, 809. — [2]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1876, 455 f. — [3]) JB. f. 1876, 485.

ammelnde ölartige Flüssigkeit überdestillirten. Letztere Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. r Analyse des so erhaltenen *p-Carvacrotinaldehyds* enden Zahlen stimmten annähernd auf die Formel)H, -CHO]. Der Aldehyd ist ein hellgelbes Oel, holische Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirt. an denselben mit alkoholischer Eisenchloridlösung, so ie tief dunkelgrüne Färbung. Mit Wasserdämpfen ist lung flüchtig, für sich allein kann sie nicht unzersetzt erden. Der bei Gewinnung des Aldehyds hinter- estillationsrückstand, ein dickflüssiges, harzartiges Oel, ge, nadelförmige Krystalle von *p-Carvacrotinsäure.* ure bildet sich auch beim Stehen des Aldehyds an er in gröfserer Menge durch Einwirkung von Kalium- t auf denselben. Aus der vom Mangandioxyd ab- üssigkeit scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure sehr e, schneeweifse Nadeln ab, welche durch Waschen gereinigt werden. Die *p-Carvacrotinsäure*, $C_{10}H_{12}$)OH], welche auch durch Behandlung des Aldehyds ischem Kali entsteht, schmilzt bei 80° und löst sich tem, wohl aber in heifsem Wasser, sowie in Alkohol . Sie ist sublimirbar, mit Wasserdämpfen flüchtig lurch alkoholische Eisenchloridlösung grün gefärbt. n Kekulé[1]) durch Einwirkung von Natrium und auf Carvacrol erhaltenen *Carvacrotinsäure*, welche hmilzt und durch alkoholische Eisenchloridlösung bt wird, ist sie isomer; die beiden Säuren verhalten nder, wie die Salicylsäure zur p-Oxybenzoësäure, wes- Lustig erhaltene Carvacrotinsäure und der Carva- d als Paraverbindungen zu bezeichnen sind.

alt einer Abhandlung von O. Widmann[2]) *„über die e des Thymols“* ist bereits[3]) mitgetheilt worden.

r unter dem Titel: *„Umwandlung des Thymols in* eröffentlichten Abhandlung beschrieb G. Mazzara[4])

873, 431. — [2]) Ber. 1886, 245. — [3]) JB. f. 1885, 1274. — ital. 16, 191.

tion im Wasserdampfstrome in einen ölförmigen
einen krystallinischen festen Antheil getrennt
Letzterer besteht aus dem Bromdinitrocymol, welch
dem Alkohol beim Abkühlen in kleinen, gelben,
riechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 94° krystall
holische Lösung der Verbindung wird durch Zink u
Monobromdiamidocymol reducirt, dessen Chlorhydra
chlorid zu einer Mischung von *Bromoxythymochin*
thymochinon oxydirt wird. — Der mit Wasserdär
und in Petroleumbenzin lösliche, flüssige Antheil de
productes von Salpetersäure auf Bromcymol best
bromnitrocymol, $C_6H_2(CH_3.C_3H_7,NO_2,Br)$, einem gelb
auch bei langem Abkühlen nicht erstarrte, schwe
war und stark nach Moschus roch. — *Monob*
$C_6H_2(CH_3,C_3H_7,NH_2,Br)$, läfst sich darstellen, wenn
cymol mit Zinn und Salzsäure behandelt, das R
(perlmutterglänzende Blättchen) mit Natriumcarb
triumhydrat zersetzt und das sich abscheidende C
dampf abdestillirt. Das Bromamidocymol ist e
welches sich bald braunviolett färbt und, ebenso
hydrat und Sulfat, von Wasser nur in gering
violetter Farbe aufgenommen wird. Zur Gewinnung
oxycymols wurde das Chlorhydrat des Bromamid

ıcymols mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das
ymol im Wasserdampfstrome abdestillirt. Die noch
othbraune Flüssigkeit wurde mit concentrirter Kalium-
sung aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure
nd nochmals mit Wasserdampf destillirt. Man erhält
Monobromoxycymol, $C_6H_2(OH,CH_3,C_3H_7,Br)$, als ein gelbes,
riechendes Oel, welches sich bei der Destillation unter
ıng von Bromwasserstoff zersetzt und beim Abkühlen
wird. Versuche bezüglich der Constitution dieses
mols sind noch nicht zum Abschlusse gelangt.
ızzara und G. Discalzo[1]) berichteten über die Dar-
iniger *Bromderivate* des *Thymols* und des *Thymo-*
Monobromnitrosothymol, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO)$, ent-
h Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Nitrosothymol
essigsaurer Lösung und fällt auf Zusatz von Wasser
ter Körper aus, welcher aus verdünntem Alkohol in
nzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt. Die Verbin-
tzt sich gegen 135°. — Nitrothymol, durch Oxydation
othymol mittelst Ferricyankalium dargestellt, geht, mit
ıdelt, in *Monobromnitrothymol*, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO_2)$,
ln vom Schmelzpunkte 100 bis 101°, über. — *Mono-*
hymol, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NH_2)$, bildet sich bei der
des Bromnitrosothymols durch Zinkpulver und Salz-
lkoholischer Lösung und Zersetzen des entstandenen
s mit kohlensaurem Natrium. Die Base krystallisirt
ıtem Alkohol in röthlichen, gegen 90° schmelzenden
— Zur Darstellung von *Monobromthymochinon*[2]),
$H_7,Br)O_2$, wird chlorwasserstoffsaures Bromamidothymol
igsaurem Kalium in verdünnter Lösung behandelt,
ınnte Schwefelsäure zugesetzt und das Bromthymo-
gelbes Oel, welches bald zu Blättchen vom Schmelz-
erstarrt, abdestillirt. Durch Schwefligsäureanhydrid
romthymochinon in *Monobromhydrothymochinon* über-
iese Verbindung bildet weiſse, bei 52 bis 53° schmel-

him. ital. 16, 195. — [2]) JB. f. 1871, 539.

quantitativ durch Oxydation mit alkalischer Kaliu
lösung und Erwärmen des Oxydationsproductes m
p-Oxybenzoësäure resp. *o-Oxybenzoësäure* (*Salicylsä*
lassen. Man kann auf die Weise aus den Homol
nole bequem die entsprechenden Oxycarbonsäuren

Dieselben[4]) haben auch andere *saure Schwe*
Phosphorsäureäther von *Phenolen* (resp. die Kal
Phenoläther) durch Oxydation mit alkalischer Perr
in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Die Kaliums
Schwefelsäureäther wurden nach Baumann[5]) du
von pyroschwefelsaurem Kalium auf die Lösung d
Phenols in Aetzkali und etwas Wasser gewonnen
salze der sauren Phosphorsäureäther erhält man
von 1 Mol. des betreffenden Phenols mit etwas m
Phosphoroxychlorid. Nach dem Aufhören der
wickelung wurde abgekühlt, das unveränderte Phos
durch Wasser zersetzt, das entstandene *Phenolpho*
$R'OPOCl_2$, mit Aether aufgenommen, die ätheris
Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonatlösung d
Beim Einengen der alkalischen wässerigen Lösu
das betreffende *monophenylphosphorsaure Kalium*
dann zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkr
ätherische Schicht enthält in der Regel etwas *Triph*
Mono-o-kresylphosphorsaures Kalium wurde mit

nat wurde durch etwas Alkohol zersetzt, vom Braunstein
das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und erhitzt. Die
iemlicher Menge abscheidende Säure erwies sich als
re. — *Thymylschwefelsaures Kalium*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]},$
$_{3]}, (-CH_2-CH_2-CH_3)_{[4]}]$, durch Einwirkung von pyro-
urem Kalium auf die Lösung von Thymol in wässerigem
feinen seideglänzenden Fäden gewonnen, wird durch
mit übermangansaurem Kalium und Erwärmen des
ure angesäuerten Oxydationsproductes auf dem Wasser-
ymooxycuminsäure, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]}, -OH_{[3]}, -CH(CH_3)_{2[4]}]$
lzp. 141° [1]), übergeführt [2]), wobei also die Propylgruppe
schwefelsauren Kaliums in Isopropyl umgelagert wird.
ymylphosphorsaure Kalium, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OPO_3K_{2[3]},$
) liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem
enfalls *Thymooxycuminsäure.* Jedoch läfst sich die
ure aus dem Oxydationsproduct nicht durch Erhitzen
re oder Schwefelsäure, sondern nur durch Behandlung
tztem Wasserdampf bei 150 bis 160° abspalten. Nach
gs angegebenen Methoden wurden ferner *carvacryl-*
res Kalium, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OSO_3K_{[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, und
rylphosphorsaures Kalium, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OPO_3K_{2[2]},$
H_2O, dargestellt, von denen das eine aus seiner
n Lösung durch Aether in schönen silberglänzenden
efällt wird, während das andere aus alkoholischer
ystallisirt (ebenfalls in silberglänzenden Blättern).
wurden in alkalischer Lösung mit Kaliumperman-
er Kälte oxydirt, die durch Alkohol entfärbten und
tein getrennten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure an-
d die Lösung des Schwefelsäureäthers durch Erwärmen
asserbade, die des Phosphorsäureäthers durch kurzes
eift. Durch Aether liefs sich in beiden Fällen die
re, die *p-Oxyisopropylsalicylsäure*, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]},$

1878, 588, 807 f. — [2]) Die Bildung dieser Säure erfolgt also
on der für Oxydation in alkalischer Lösung von Remsen
78, 851 f.; diesen JB. S. 590) aufgestellten Regel. — [3]) JB.
(Discalzo, Monothymylphosphorsäure).

$-OH_{[2]}, -C(OH)(CH_3)_{2[4]}]$, ausziehen, welche aus Wasser in grofs
platten Nadeln, aus Chloroform in feinen, concentrisch gruppirt
Nadeln krystallisirt und bei etwa 130 bis 135° schmilzt. Gen
kann der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden, da die Säu
beim Schmelzen Wasser abgiebt und in *Propenylsalicylsäure* übe
geht, welche auch beim Erwärmen der Säure mit verdünnt
Salzsäure oder beim Erhitzen derselben auf etwa 150° entste
(siehe unten). Die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* löst sich ziemli
schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, ferner ist sie se
leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, aber fast u
löslich in Schwefelkohlenstoff. Das *p-oxyisopropylsalicylsau*
Silber, $C_{10}H_{11}O_4Ag$, wird durch salpetersaures Silber aus der v
dünnten Lösung des Natriumsalzes in schillernden Kryställch
abgeschieden. Das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu . H_2O$, krystallisi
aus verdünnter Lösung nach längerem Stehen in schönen grün
Prismen und ist auch in warmem Wasser schwer löslich. Dur
Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorph
Phosphor wird die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* zu *Isooxycum*
säure, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -CH(CH_3)_{2[4]}]$ [1]), reducirt.
p-Propenylsalicylsäure, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -C \equiv [-CH_3, =CH_2$
entsteht, wie bereits erwähnt, durch Wasserabspaltung aus d
p-Oxyisopropylsalicylsäure, wenn man dieselbe auf dem Wass
bade in Wasser löst und rauchende Salzsäure (ein Drittel Volu
zugiebt. Es scheidet sich dann ein Oel aus, welches bald kr
stallinisch erstarrt. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkoh
umkrystallisirt und sodann durch Auflösen in siedendem Schwef
kohlenstoff von dem unveränderten Reste des Ausgangsmateri
und einer in geringer Menge entstandenen *polymeren Verbindu*
(siehe Seite 1263) getrennt. Beim Erkalten des Lösungsmittel
scheidet sich dann die *p-Propenylsalicylsäure* in feinen weifs
Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° ab. Die Säure lös
sich schwer in kaltem, ziemlich schwer in heifsem Wasser, leich
in Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff und gieb
in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette

---

[1]) JB. f. 1878, 809.

Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt bei
unter geringer Zersetzung. Ihr *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_3Ag$,
krystallinischer, in kaltem und heifsem Wasser sehr
icher Niederschlag; das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Cu . 2H_2O$,
e grüne, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Behandelt
sung der *Propenylsalicylsäure* in kohlensaurem Natrium
te mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern der-
oben erwähnte *Isooxycuminsäure*[1]) aus. Wird die
isserige Lösung der Oxyisopropylsalicylsäure mit dem
lumen rauchender Salzsäure versetzt, so scheidet sich
r Propenylsalicylsäure *polymere* Verbindung, die *Iso-
cylsäure*, $(C_{10}H_{10}O_3)_x$, in kleinen weifsen Kryställchen
Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig läfst sich die
reinigen. Sie bildet dann eine leichte weifse Masse,
230° unter Kohlensäure-Entwickelung schmilzt. Die
salicylsäure ist in kaltem und heifsem Wasser, sowie
kohlenstoff unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht
Eisessig, Alkohol und Aether. Ihre alkoholische
t mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung.
lämpfen ist die Säure nicht flüchtig. Die Isopropenyl-
mufs als eine polymere Modification der Propenyl-
angesehen werden, da sie durch Natriumamalgam
rt wird.

surun[2]) hat Abkömmlinge des *m-Isocymophenols*[3])
welches sich aus dem Kaliumsalz der m-Isocymol-
durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten läfst, dar-
menol-Methyläther, $C_6H_3 \equiv [-OCH_{3[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$,
rch Erhitzen von Cymenol mit Methyljodid und
lischer Aetzkalilösung auf 100 bis 120° und ist ein
iechendes, brennend schmeckendes Oel, welches bei
Durch Nitriren mit Salpetersäure-Schwefelsäure
her in *Mononitrocymenol-Methyläther*, $C_6H_2 \equiv [-OCH_{3[1]}$,

---

78, 809; dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Wid-
Ber. 1886, 1413. — [3]) JB. f. 1881, 356. — [4]) JB. f. 1880, 446;
1884, 1338.

in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkte
kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, g
in wässeriger Lösung eine blauviolette Färb
Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Kohle
gespalten. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$
aus Wasser in büschelförmig gruppirten
absolutem Alkohol leicht löslich; das *Silbers*
ein flockiger Niederschlag, welcher aus W
der Luft braun werdenden Nadeln krystallis
$C_6H_2{\equiv}[-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}, -COOCH_3$
Alkohol in kurzen Nadeln, welche bei 148°
bromcymenol, $C_6Br_3{\equiv}[-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$
Schütteln von Cymenol in wässeriger Lösun
von Brom in Bromwasserstoffsäure als Oel a
stallinisch erstarrt und durch Krystallisation
wird. Es bildet goldglänzende Blättchen, we
unter Zersetzung schmelzen. — *m-Isocymophe*
hydroxyd anhaltend und gelinde geschmolz
säuren über, von denen die eine mit Wasser
und mit der *α-Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3{\equiv}[-O$
identisch war. Die andere mit Wasserdäm
erwies sich als eine *Cumophenolcarbonsä*
$-COOH_{[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, und war identisch mit d
Mazzara[3]) aus p-Cumophenol dargestell

giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. rhitzen mit Salzsäure auf 180° konnte die Säure in ıre und ein *p-Isopropylphenol*, welches mit dem von und Mazzara als Ausgangsmaterial verwendeten *Cumo-* ereinstimmte, gespalten werden. Aufser dem bereits ı *Baryum-*, *Blei-* und *Silbersalze* der Cumophenolcarbon- rde auch das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$, dargestellt. scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung als ein mikrokrystallinisches Pulver ab. Durch das Ergebnifs hmelze ist also bewiesen, dafs dem *m-Isocymophenol* die Constitution $C_6H_3{\equiv}[-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$ zukommt.

. Rennie[1]) setzte Seine[2]) Untersuchungen über *henol*[2]) und dessen Derivate weiter fort und berichtete er ein *isomeres Benzylphenol*. Eine Mischung der ıen Mutterlaugen des p-Benzylphenols mit einem von ı p-Benzylphenol abgeprefsten Oele wurde nach dem des Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat gekocht t. In dem Filtrate entstand auf Zusatz von Baryum- Niederschlag von basischem p-benzylphenolsulfosaurem Das aus diesem Baryumsalze dargestellte Kaliumsalz ächst in mononitro-p-benzylphenolsulfosaures Kalium t und aus letzterem sodann durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure das bereits dargestellte *enzylphenol* vom Schmelzpunkt 85 bis 86°[3]) gewonnen. orbaryum wird aus der Lösung des Dinitro-p-benzyl- ıms ein dicker gelber Niederschlag von *Dinitro-p- lbaryum*, $[C_6H_5-CH_2-C_6H_2(NO_2)_2O]_2Ba$, gefällt. Dieses ı heifsem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus in gelben, wasserfreien Prismen. — Kocht man Dinitro- enol mit ziemlich concentrirter Salpetersäure, so ent- zaldehyd und die saure Lösung enthält dann *Trinitro-* ches sich aus derselben leicht abscheiden läfst. Diese ı Trinitrophenol beweist, dafs im Dinitro-p-benzylphenol

. Soc. J. 49, 406. — [2]) JB. f. 1882, 712. — [3]) JB. f. 1882, 713.

die Nitrogruppen die beiden Orthostellungen einnehmen. — Au
der vom basischen p-benzylphenolsulfosauren Baryum abfiltrirte
Flüssigkeit liefs sich durch Zersetzung des in demselben en
haltenen Baryumsalzes mit kohlensaurem Kalium ein *benzy
phenolsulfosaures Kalium*, $[C_6H_5-CH_2-C_6H_3(OH)-SO_3K]_2 . 5H_2O$
gewinnen, welches in schönen weifsen Nadeln krystallisirte un
von dem p-benzylphenolsulfosauren Kalium durchaus verschiede
war. Durch verdünnte Salpetersäure (1 : 1) wird dieses Salz i
mononitrobenzylphenolsulfosaures Kalium, $C_6H_5-CH_2-C_6H_2(NO_2,OH)$
$-SO_3K$, übergeführt, welches aus Alkohol in blafsgelben Blättche
krystallisirt und beim Erwärmen mit ziemlich concentrirt
Salpetersäure in ein *Dinitrobenzylphenol* übergeht. Letzter
krystallisirt aus Alkohol in blafsgelben Rosetten und schmil
bei 81 bis 82°. Das *Kaliumsalz* dieser Verbindung krystallisi
in blafs orangefarbenen Nadeln; das *Baryumsalz* ist ein gelb
Niederschlag, welcher sich aus heifsem Wasser in dunkelgelbe
Nadeln ausscheidet. Durch Einwirkung von Brom auf das ne
benzylphenolsulfosaure Kalium in wässeriger Lösung bilden sic
zwei Körper, nämlich eine in Wasser unlösliche Verbindun
welche aus einer Mischung von Wasser und Alkohol in klein
seideartig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° krystallisi
und wahrscheinlich ein *Dibrombenzylphenol* ist, und ferner *mon
brombenzylphenolsulfosaures Kalium*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_2(OH)Br-SO_3K$
welches in Wasser löslich ist und aus demselben in klein
wasserfreien Prismen krystallisirt. Behandelt man eine wässeri
Lösung des mononitrobenzylphenolsulfosauren Kaliums vorsicht
mit Brom, so entsteht *Monobromnitrobenzylphenol*, welches sic
aus Alkohol in strohfarbenen Blättchen ausscheidet. Der Körpe
schmilzt unscharf zwischen 105 und 110°. — Die zuletzt be
schriebenen Verbindungen sind Derivate des o-(m-?) Benzylphenol

H. Causse [1]) erhielt Verbindungen von *Chloral* und *Resorcin*
indem Er Chloral auf Resorcin bei Gegenwart von verdünnte
Schwefelsäure einwirken liefs. Es entstehen derart theils kry
stallisirte Producte, welche als eine *Molekular-Verbindung*

[1]) Compt. rend. **103**, 347.

$_6H_6O_2$, aufzufassen sind, theils braune amorphe Massen 'ormel $n(C_2HCl_3O.C_{12}H_{10}O_3)$. Je nach der bei den eingehaltenen Temperatur bilden sich die Krystalle norphen Körper in wechselnden Mengen. Die amorphen gen entstehen durch secundäre Einwirkung der beim ei werdenden Salzsäure auf die sich zuerst bildenden Die letzteren liefern mit verdünnter Alkalilösung eine Färbung, ihr Schmelzpunkt schwankt zwischen 260 Erhitzt man sie auf 300°, so destillirt Resorcin über. n Massen geben beim Erhitzen auf 100° zuerst etwas , dann entweicht Salzsäure, bis alles Chlor verist. Dieselben sind unschmelzbar und liefern bei der nur wenig Resorcin.

weh[1]) hat das *p-Dichlordibromhydrochinon*[2]) krysch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch. 2,971 : 1 : 2,723. — $\beta = 77°24'$. — Beobachtete ?(001); ∞ P ∞ (100); — *P* (111); Winkel: 001 : 100 001 : 111 = 66°51'; 100 : 111 = 68°10'; 111 : $\bar{1}1\bar{1}$ Die Krystalle sind prismatisch, in der Richtung der ingert und vollkommen nach der Basis spaltbar. romhydrochinon und m-Dichlordibromhydrochinon h.

andlung von F. Fiala[3]) über einige *gemischte Aether nons* findet sich auch in einem anderen, früher nicht rnale[4]). Ebenso ist die Abhandlung von Demer einige Derivate des *Methyläthylhydrochinons* auch eren Zeitschrift[6]) veröffentlicht worden.

ıs[7]) veröffentlichte eine Abhandlung: „*Zur Kenntnifs inons und der Ameisensäure.*“ Während nach) ein- und mehrwerthige Alkohole beim Behandeln säure in *Formylverbindungen* übergeführt werden, ısäure auf Phenol nicht ein. Anders dagegen ver-

Kryst. 11, 247. — [2]) JB. f. 1885, 1666. — [3]) JB. f. 1885, 1255. — Ber. (2. Abth.) 92, 1317. — [5]) JB. f. 1885, 1256. — [6]) Wien. ıbth.) 92, 1320. — [7]) Ber. 1886, 999. — [8]) JB. f. 1884, 937; 74 f.; vgl. auch Fauconnier: JB. f. 1885, 1210.

hält sich das *Hydrochinon.* Wird Hydrochinon mit dem doppelten Gewichte krystallisirbarer Ameisensäure im Rohr drei bis vier Stunden lang auf 250° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren viel Kohlenoxyd und es hinterbleiben farblose, glasglänzende Nadeln, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und im Vacuum getrocknet werden können. Durch Krystallisation läfst sich die Substanz nicht reinigen, da dieselbe beim Uebergiefsen mit Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak u. s. w. in Kohlenoxyd und Hydrochinon zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein, wenn man die Verbindung auf ihren Schmelzpunkt (170°) erhitzt. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Hydrochinon läfst sich der Körper nicht darstellen; er ist kein Additionsproduct von Kohlenoxyd und Hydrochinon, zu seiner Bildung ist Ameisensäure erforderlich. Bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser entstehen neben Kohlenoxyd stets kleine Mengen von Ameisensäure; gleichwohl darf der Körper nicht als eine Formylverbindung betrachtet werden, da das Auftreten von Kohlenoxyd sowohl bei dessen Behandlung mit Wasser als auch mit Alkalien diese Annahme ausschliefst. Auch entsteht bei der Einwirkung von Anilin in der Wärme auf die Substanz nicht *Methenyldiphenyldiamin* (wie bei einer Formylverbindung zu erwarten wäre), sondern es entweicht Kohlenoxyd und es bildet sich das *Anilinsalz des Hydrochinons* (*Hydrochinon-Anilin*) $C_6H_6O_2 . 2 C_6H_7N$, welches in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 90° krystallisirt und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Anilin entweicht vollständig beim Erwärmen des Salzes auf 100°. — Löst man Hydrochinon in krystallisirbarer Ameisensäure und läfst erkalten, so scheidet sich *Hydrochinon-Ameisensäure*, $(C_6H_6O_2)_4 . CH_2O_2$, in farblosen, spiefsigen Krystallen aus, welche bei etwa 60° unter Entwickelung von Ameisensäure schmelzen. Beim Erhitzen, sowie beim Lösen in Wasser zerfällt die Verbindung vollständig in ihre Componenten; die Ameisensäure kann in der wässerigen Lösung mafsanalytisch bestimmt werden. — Weiter kam Mylius zu dem Schlusse, dafs der Eingangs beschriebene, aus Ameisensäure und Hydrochinon unter Druck entstehende Körper aufgefafst werden könne als eine

ıg des Hydrochinons mit dem hypothetischen Ameisen-
drid, also als *Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid*, welches
gt ist durch Hydrochinon-Ameisensäure und durch freies
on. Aus Bestimmungen des aus der Substanz ent-
Kohlenoxydes, sowie der Ameisensäure, welche bei der
mit Wasser frei wird, liefs sich berechnen, dafs der
us 32,36 Proc. Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid,
Hydrochinon-Ameisensäure und 22,72 Proc. Hydrochinon
– Ferner erhielt Mylius die *Hydrochinon-Blausäure*,
ICN, durch Erhitzen einer Mischung von Hydrochinon
freier Blausäure auf 100°; die Bildung des Additions-
erfolgt übrigens auch schon in der Kälte. Dasselbe
lose, glänzende Nadeln und wird — wie alle Additions-
les Hydrochinons (siehe die Originalabhandlung) —
m Erhitzen für sich, wie beim Uebergiefsen mit Wasser
omponenten zersetzt.

efsler[1]) stellte neue Derivate des Hydrochinons dar.
luction von *Mononitrodimethylhydrochinon* mittelst Na-
gam in essigsaurer Lösung entsteht *Monoamidodimethyl-*
, $C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$, vom Schmelzpunkt 81 bis 82°,
ch in Essigsäureanhydrid zu *Acetamidodimethylhydro-*
$H_3(OCH_3)_2NH-COCH_3$, silberglänzenden, bei 91°
en Schuppen, unter heftiger Reaction auflöst. Ver-
ine gesättigte Lösung dieser Acetylverbindung tropfen-
uchender Salpetersäure, so entsteht *Mononitroacetamido-*
lrochinon, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2NH-COCH_3$, welches bei
lzt. Beim Erhitzen von Amidodimethylhydrochinon mit
l und wenig Methylalkohol auf 150° läfst sich das *Di-*
ochinontrimethylammoniumjodid, $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$
nkt 202°), erhalten. — *Dimethylhydrochinonphenylthio-*
$S=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2, -NHC_6H_5]$ (Schmelzpunkt 137°),
durch Einwirkung von *Phenylsenföl* auf die alkoho-
ng von Amidodimethylhydrochinon. Das *Thioharnstoff-*
Amidodimethylhydrochinons, $CS=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2]_2$,

Centr. 1886, 671 (Ausz.).

Das *Azodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2N=N(O$[…]
sich auch durch Einwirkung von alkoholischer [...]
Zinkstaub auf Mononitrodimethylhydrochinon dars[...]
stallisirt in rothen Nadeln, welche bei 140° schm[...]
in concentrirter Salzsäure mit dunkelblauer [...]
Concentrirte alkoholische Bromlösung führt die [...]
in *Dibromazodimethylhydrochinon*, $C_{16}H_{16}Br_2N$[...]
punkt 220°), über. Wird die Azoverbindung von [...]
entstandenen *Hydrazodimethylhydrochinon*, C_6H[...]
$NH(OCH_3)_2C_6H_3$, mittelst warmer Salzsäure get[...]
sich aus der Hydrazoverbindung *Tetramethoxy*[...]
$NH_2(OCH_3)_2C_6H_2-C_6H_2(OCH_3)_2NH_2$, welches be[...]
und sich mit Phenylsenföl zu einem *Phenylthioh*[...]
ling des *Tetramethoxydiamidodiphenyls*, $[(OCH_3)_2$[...]
$-NH-]\equiv C_6H_2-C_6H_2\equiv[=(OCH_3)_2,-NH-CS-NHC_6H$[...]
punkte 184° vereinigt. Aus Essigsäureanhydrid [...]
oxydiamidodiphenyl entsteht die *Diacetverbindung*[...]
$-NH-COCH_3]_2$, welche bei 251° schmilzt und du[...]
ein Gemenge von Nitrokörpern übergeführt wird. [...]
schmelzende *Dibenzoyltetramethoxydiamidodiphenyl*[...]
$-NH-COC_6H_5]_2$, bildet sich beim Kochen von [...]
diamidodiphenyl mit Benzoylchlorid.

A. Hatschek und A. Zega[1]) veröffentlic[...]
ausführliche Abhandlung über die Einwirkung [...]
auf *Resorcin* und *Hydrochinon*[2]). Erhitzt man R[...]

en lang auf 260°, so entsteht *m-Oxyphenyl-p-tolylamin*, H,–NH(C_7H_7)]. Das dunkel gefärbte, ölförmige Roh-
rde vom Chlorcalcium abgegossen und destillirt, das is 370° übergehende Oel (Ausbeute etwa 70 Proc.) urch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (Aus- 55 Proc.) oder durch wiederholte Destillation im strome (Ausbeute etwa 40 Proc.) gereinigt, und das förmige, bald aber krystallinisch erstarrende Destillat Petroleumäther umkrystallisirt. Das *m-Oxyphenyl-p-* rystallisirt in dicken, büschelig gestellten Prismen oder glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° und dem 350°. Dasselbe ist geruchlos, schmeckt bitter und ehend, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ch nur wenig in Petroleumäther und kochendem Wasser. der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure wird Tropfen Salpetersäure grünlichgelb gefärbt. Durch eines grofsen Ueberschusses von p-Toluidin wird die m-Oxyphenyl-p-tolylamin nicht wesentlich gesteigert. indung entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin idin allein auf 300°. — Das m-Oxyphenyl-p-tolylamin tron- oder Kalilauge leicht gelöst. Aus concentrirter eidet sich das *Natriumsalz* in langen weifsen, zu stellten Nadeln aus. Durch die Salze der Erdalkali- metalle werden aus den Lösungen dieser Alkalimetall- n verschiedenfarbige *Metallsalze* gefällt. — *Chlor- ures m-Oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt ten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung der Benzol in weifsen Fäden aus, welche sich bald zu reinigen. Das Salz ist äufserst unbeständig, durch wird es schnell unter Entwickelung von Chlorwasser- ert, durch Wasser vollständig zersetzt. — *Formyl-m- -tolylamin*, C_6H_4=[–OH,–N(CHO,C_7H_7)], läfst sich zen der Oxybase mit überschüssiger Ameisensäure Vasser fällt aus dem Reactionsproducte fleischfarbene , welche, aus warmem Weingeist umkrystallisirt, in leln vom Schmelzpunkt 146° anschiefsen und sich

leicht in Aether, Aceton und warmem Benzol, sehr wenig i Petroleumäther lösen. — *Dibenzoyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, C_6H $=[-OC_7H_5O, -N(C_7H_5O, C_7H_7)]$, entsteht beim Erhitzen vo m-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Benzoylchlorid auf 120 bis 130 Zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids wurde da syrupöse Rohproduct wiederholt mit warmer Sodalösung au geschüttelt, jedoch gelang es nicht, die Dibenzoylverbindung - weiſse Nadeln, welche unscharf gegen 105° schmolzen — dur Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln völlig rein z erhalten. Durch Auflösen in kalter, rauchender Salpetersäu wird die Dibenzoylverbindung in *Dibenzoyldinitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{27}H_{19}(NO_2)_2O_3$, übergeführt. Diese Nitroverbindun krystallisirt aus warmem Weingeist in feinen, gelben Nädelche vom Schmelzpunkte 110°. — Zur Gewinnung des *Nitroso-m-oxy-phenyl-p-tolylamins*, $C_6H_4{=}[-OH, -N(NO, C_7H_7)]$, wird die alk holische Lösung der Oxybase mit der Lösung der berechnete Menge Natriumnitrit in wenig Wasser, und dann mit Salzsäu versetzt. Es scheiden sich schwarze, dicke Prismen aus, welc bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem, warme Alkohol in schöne, lange, gelb gefärbte Nadeln übergehen. Di selben schmelzen unter Zersetzung bei etwa 105° und lösen si leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, sowie in siedende Petroleumäther. — *Diäthyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4{=}[-OC_2H$ $-N(C_2H_5, C_7H_7)]$, entsteht bei dreistündigem Erhitzen der Ox base mit Aethyljodid und Aetzkali auf über 100° und wird na der ziemlich umständlichen Reinigung des Reactionsproduct durch Destillation im Wasserstoffstrome als ein hellorangefarbe Oel, welches sich allmählich wieder dunkel färbte, erhalten. - Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird das m-Oxyphenyl-p-tolylami zu *Phenyl-p-tolylamin* reducirt. — *Di-p-tolyl-m-phenylendiami* $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, entsteht in geringer Menge als Nebenprodu bei der Eingangs beschriebenen Darstellung des m-Oxypheny p-tolylamins. Bessere Ausbeute liefert das folgende Verfahre *Resorcin* (1 Thl.) wird mit *p-Toluidin* (4 Thln.) und *Chlorzi* (2 Thln.) 10 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt und das Reaction product mit warmer Salzsäure ausgezogen, um das unverändert

und das Oxyphenyltolylamin zu entfernen. Der in
nlösliche Rückstand, eine schwarze körnige Masse,
Auskochen mit concentrirter Kalilauge von dem
eil des anhaftenden Farbstoffes befreit, der nunmehr
schwach braune Rückstand wiederholt aus heifsem
krystallisirt. Das reine *Di-p-tolyl-m-phenylendiamin*
in weifsen, seideglänzenden, central gruppirten Nadeln
zpunkte 137°, welche sich schwer in kaltem Alkohol,
zol und Eisessig, leicht in den heifsen Flüssigkeiten
ute gegen 42 Proc.). Wendet man anstatt 2 Thln.
Thle. einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium
nd erhitzt 20 bis 24 Stunden auf 240°, so entsteht
Di-p-tolyl-m-phenylendiamin, nämlich über 50 Proc.
eten Menge. — *Chlorwasserstoffsaures Di-p-tolyl-m-
in*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten
em Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des
bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, welches
leicht zersetzt wird. — *Diacetyldi-p-tolyl-m-phenylen-*
$_4[N(C_2H_3O, C_7H_7)]_2$, wird durch Einwirkung von
ydrid und etwas essigsaurem Natrium bei Siede-
s Diamin erhalten; es krystallisirt aus warmem
leinen, glänzenden, weifsen Körnern vom Schmelz-
Die Verbindung wird von warmem Benzol und
wie von Aether leicht aufgenommen, löst sich aber
g in Petroleumäther. *Dibenzoyldi-p-tolyl-m-phenylen-*
$_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$, bildet sich beim Erhitzen des
Benzoylchlorid auf über 100° unter heftiger Chlor-
wickelung. Auf Zusatz von Wasser zu der dunkel-
en Lösung entsteht eine feste, dunkle Substanz,
überschüssigen Benzoylchlorid durch Behandlung
odalösung befreit und dann aus kochendem Alkohol
nkrystallisirt wird. Die Dibenzoylverbindung kry-
weifsen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt
sich leicht in heifsem Benzol, wenig in kaltem
ar nicht in Petroleumäther lösen. Zur Gewinnung
i-p-tolyl-m-phenylendiamins, $C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$,

sich durch Erhitzen des Diamins (1 Mol.) mit M
und festem Aetzkali (2 Mol.) auf 150° gewinne
dunkle, zähe Oel wird mit Wasser gewaschen,
und durch Petroleumäther der gröfste Theil d
unreinigungen ausgefällt. Beim Verdunsten d
bleibt dann die Dimethylverbindung als ein rot
gegen 400° siedendes Oel, welches an der
wird, eine grüne Fluorescenz annimmt und e
an Geranien erinnernden Geruch besitzt. —
Bildung des m-Oxyphenyl-p-tolylamins entsteht l
Erhitzen von *Hydrochinon* mit je dem do
p-Toluidin und Chlorcalcium auf 260° *p-*(
amin, $C_6H_4=[-OH, -NHC_7H_7]$. Das Rohproduct
Weise, wie bei seinem m-Isomeren angegebe
Oxybase bildet schneeweifse Krystallblättchen,
siedet unzersetzt zwischen 350 und 360°; sie
kochendem Wasser nur sehr wenig, reichlich in
und Benzol, wenig in kaltem Eisessig, leicht in
Flüssigkeiten. Durch eine Spur Salpeter wird d
der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure r
ein salpetrigsaures Salz kirschroth gefärbt.
gewendeten Reinigungsverfahren beträgt die A
phenyl-p-tolylamin 70 bis 80 Proc. der berech

rbindungen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins werden wie
echenden der m-Oxyphenylbase gewonnen. Das *chlor-*
saure p-Oxyphenyl-p-tolylamin ist ein weifses Pulver,
der Luft erweicht und violett wird, sich aber im
aufbewahren läfst. Durch Wasser wird das Salz voll-
setzt. Zur Gewinnung von *Diacetyl-p-oxyphenyl-p-tolyl-*
$_4$=[$-OC_2H_3O, -N(C_2H_3O, C_7H_7)$], wird die p-Oxybase
lüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und
gefärbte Lösung in Wasser gegossen, wodurch die
bindung als krystallinischer brauner Körper ausfällt,
ch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol
grofsen, in einander geschobenen Tafeln vom Schmelz-
^{0} rein erhalten wird. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-p-tolyl-*
$_4$=[$-O(C_7H_5O), -N(C_7H_7O, C_7H_7)$], krystallisirt aus
Weingeist in kleinen, kurzen, farblosen Prismen, aus
nzol in kleinen, flach gedrückten Nadeln und Schuppen;
bei 169^0. *Nitroso-p-oxyphenyl-p-tolylamin*, C_6H_4=[$-OH$,
H_7)], konnte nicht in reinem Zustande gewonnen
as erhaltene Product, ein gelbbraunes Pulver und
rartige Nadeln, verändert sich beim Umkrystallisiren
t unter Zersetzung bei 130^0. — *Diäthyl-p-oxyphenyl-*
C_6H_4=[$-OC_2H_5, -N(C_2H_5, C_7H_7)$], wird bei der De-
s gereinigten Rohproductes im Wasserstoffstrome bei
nur wenig gelbes Oel gewonnen, welches sich bald
zu hellgelbbraunen, kugeligen Gebilden erstarrt. Die
ndung besitzt einen angenehmen Geruch und löst
n Weingeist, Aether und Benzol. Das auf analoge
nene *Dimethyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin* siedet bei 330^0
der Diäthylverbindung, nur erstarrt der Dimethyl-
langsam und unvollständig. — Erhitzt man das
-p-tolylamin mit Zinkstaub, so wird es wie das
Phenyl-p-tolylamin reducirt. — Die Darstellung des
-phenylendiamins, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, durch Erhitzen
inon und p-Toluidin mit Chlorzink oder mit einer
n Chlorzink und Chlorcalcium läfst sich ganz ent-
er Gewinnung des Di-p-tolyl-m-phenylendiamins

geringer Zersetzung; von Lösungsmitteln wird si
genommen, wie das isomere m-Phenylenderivat
Salpetersäure, sowie eines salpetersauren oder
Salzes färben die Lösung des p-Diamins in
Schwefelsäure prachtvoll tiefblau. Die Darstell
vate des Di-p-tolyl-p-phenylendiamins erfolg
lichen, wie bei den Verbindungen des isomeren
gegeben. — *Chlorwasserstoffsaures Di-p-tolyl-p-*
$C_6H_4(NHC_7H_7)_2 . HCl$, ist ein weifses, krystalli
welches durch Wasser rasch zersetzt wird und si
Luft schnell verändert. — *Diacetyldi-p-tolyl-p-*
$C_6H_4[N(C_2H_3O, C_7H_7)]_2$, scheidet sich aus viel ko
geist in etwas gelblichen, rhomboëdrischen K
Schmelzpunkte 172 bis 173° aus. Die Diacetyl
sich reichlich in heifsem Eisessig, Weingeist und
in den kalten Flüssigkeiten. *Dibenzoyldi-p-tolyl-p-*
$C_6H_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$, krystallisirt aus kochen
kleinen Schuppen vom Schmelzpunkte 222°. Au
holischer Lösung scheidet sich die Dibenzoylverbi
stallinisches Pulver ab. *Dinitrosodi-p-tolyl-p-*
$C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$, krystallisirt aus warmem Be
äther in schönen, citronengelben Blättchen, wel
setzung bei 152° schmelzen und sich in concent
säure mit prachtvoll blauer Farbe auflösen. *Dim*

nd *Di-p-tolyl-p-phenylendiamin*[2]). Ebenso läfst sich
tzen von *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* mit *o-Toluidin* und
Chlorcalcium nicht o-Tolyl-p-tolyl-p-phenylendiamin
ondern es bilden sich wieder zwei einfache Diamine,
i-p-tolyl-p-phenylendiamin und *Di-o-tolyl-p-phenylen-*
zteres bei 134° schmelzende Blättchen, deren Lösung in
ire durch etwas Salpetersäure intensiv blauviolett gefärbt
Körper ist identisch mit der von Philip[3]) aus Hydro-
o-Toluidin hergestellten Verbindung gleichen Namens.
lting[4]) hat durch Weingärtner nachweisen lassen,
on Blomstrand und Hakanson durch Schmelzen
isulfosäure, $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, =(SO_3H)_{2[2,4]}]$[5]), mit Kali
Isorcin[6]) mit dem *Kresorcin* (*Methylresorcin*), C_6H_3
$=(OH)_{2[1,3]}]$[7]), identisch ist[8]). Das rohe Isorcin liefs
r gleichzeitig entstandenen Salicylsäure durch Kochen
saurem Calcium in wässeriger Lösung trennen. Die
sauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether
elt, dieser abdestillirt und der Rückstand aus Chloro-
stallisirt. Man erhält so das *Isorcin* in kleinen Nadeln
lzpunkte 102 bis 104°, welche sich in jeder Beziehung
in verhalten.

rnelius und H. von Pechmann[9]) gelang es —
d der von Baeyer'schen Synthese des Phloroglucins
äureäther[10]) — das *Orcin*[11]) aus *Acetondicarbonsäure-*
thetisch darzustellen. Da die Acetondicarbonsäure
nsäure hergestellt wird, so ist hierdurch eine neue
sart einer Verbindung der aromatischen Reihe aus
n der Sumpfgasreihe, andererseits aber auch ein Zu-
g zwischen der Citronensäure und dem Orcin, der

1883, 921 (Calm). — [2]) JB. f. 1883, 922 (Calm). — [3]) Dieser
— [4]) Ber. 1886, 136. — [5]) JB. f. 1871, 676; f. 1872, 599. —
, 599; f. 1873, 429. — [7]) JB. f. 1882, 690, 698 f.; f. 1885, 1223.
vile und Winther: JB. f. 1882, 694. — [9]) Ber. 1886, 1446.
885, 1346 f. — [11]) JB. f. 1847 und 1848, 759 ff.; f. 1855, 677;
700, 701; f. 1863, 503, 559; f. 1865, 589, 591; f. 1867, 735;
f. 1877, 571; f. 1881, 565; f. 1882, 696; f. 1883, 925. — [12]) JB.
f. 1885, 1394, 2096.

Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, aufgefunden worden. *Aceton*
dicarbonsäure-Aethyläther, $C_2H_5OOC-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H$
geht durch die Einwirkung von Natrium in die *Natriumverbin*
dung des *Dioxyphenylessigdicarbonsäure-Aethyläthers*, $C_6H\equiv[-CH$
$-COOC_2H_{5[1]}, =(ONa)_{2[3,5]}, =(COOC_2H_5)_{2[?]}]$, über. Durch Säure
wird aus dieser Natriumverbindung *Dioxyphenylessigdicarbon*
säure-Aethyläther abgeschieden, welcher am besten dargestel
wird, indem 21 g Natrium in 100 g Acetondicarbonsäureäth
eingetragen werden, anfangs unter Kühlung, dann bei gewöh
licher Temperatur, zuletzt bei 120°, wobei sich Alkoholdämp
entwickeln. Darauf wird rasch auf 145° erhitzt, auf 80° a
gekühlt, Alkohol (500 g) zugesetzt, durch Kochen auf dem Wasse
bade Alles gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerset
Die mit Wasser versetzte, filtrirte, alkoholische Lösung erstar
fast vollständig zu einem gelblich bis gelbbraun gefärbten Kry
stallbrei, welcher mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen un
aus heifsem Alkohol, besser noch aus Aether-Ligroïn, umkry
stallisirt wird. Der so gewonnene *Dioxyphenylessigdicarbonsäur*
Aethyläther, $C_6H\equiv[-CH_2-COOC_2H_{5[1]}, =(OH)_{2[3,5]}, =(COOC_2H_5)_{2[}$
bildet schneeweifse, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Alkoh
Aether und Ligroïn schwer löslich, in Wasser fast ganz unlösli
sind, von Alkalien aber leicht aufgenommen werden. Der Körp
schmilzt bei 98° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unt
theilweiser Zersetzung. Beim Schmelzen desselben mit der fün
fachen Menge Aetzkali und wenig Wasser werden die beiden a
den Benzolrest gebundenen Carboxyle abgespalten und es ent
steht *Dioxyphenylessigsäure*, $C_6H_3\equiv[-CH_2-COOH_{[1]}, =(OH)_{2[3,5]}$
Sobald keine Alkoholdämpfe mehr entweichen und eine heraus
genommene Probe an der Luft erstarrt, wird die erkaltet
Schmelze durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und mit Aethe
ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein
dicke, ölige Masse, welche bald zu Nadeln erstarrt. Der neue
Körper wird zur Reinigung in sein Bleisalz verwandelt, dieses
umkrystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem
eingedickten Filtrate scheidet sich die *Dioxyphenylessigsäure*,
$C_8H_8O_4 . H_2O$, in tafel- oder nadelförmigen Krystallen von

kte 54° aus. Das Krystallwasser entweicht bei 100°,
Substanz unter Bräunung etwas zersetzt wird. Die
sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in
in alkalischer Lösung färbt sie sich an der Luft roth
welchem sie in allen ihren Reactionen gleicht. Sie
moniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung
men; Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett. Das
$H_7O_4)_2Pb . 2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in
ıen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° ver-
dem *dioxyphenylessigsauren Silber*, weifsen, durch
ich färbenden Krystallen, läfst sich durch trockene
m Kohlensäurestrome *Orcin* gewinnen. Das Destillat
ther behandelt, der nach dem Verjagen des Aethers
de Syrup in Barytwasser gelöst, die Lösung mit
gesättigt und mit Aether ausgezogen. Der letztere
ine klebrige Substanz, welche beim Stehen über
allisirte und nach allen ihren Reactionen mit Orcin
. Der Schmelzpunkt des synthetischen Orcins lag
7°, aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet sich
amorphes, rothbraunes Pulver, aus, durch Chloro-
ronlauge entsteht die Homofluoresceïnreaction, durch
eine blauviolette, durch Chlorkalk eine dunkelrothe,
rdende Färbung.

Kostanecki[2]) hat ein *Dimethylresorcin* (*p-Xyl-*
es mit dem von Stenhouse und Groves[3]) aus
tenarten gewonnenen *β-Orcin* (*Betorcinol*) identisch
h dargestellt. Als Ausgangsmaterial wählte Er das
ylol, $C_6H_2 \equiv [(CH_3)_{2[1,4]}, (NO_2)_{2[3,5]}]$[4]), dessen Nitro-
einander durch Amido- und Hydroxylgruppen
n. — Das durch Nitriren des p-Xylols entstehende
lrei *Dinitro-p-xylole* wurde aus Alkohol umkrystalli-

4, 550; f. 1875, 690; f. 1877, 571. — [2]) Ber. 1886, 2318. —
1848, 762; f. 1880, 661. — [4]) JB. f. 1885, 773 (Lellmann);
38 f. (Nölting und Geifsmann); woselbst die dort ge-
turformel nur dem Sinne, nicht dem Wortlaute nach mit
isch ist.

sirt — wodurch die Hauptmenge des o-Dinitro-p-xylols in Mutterlauge übergeht — und dann mit Schwefelammonium cirt. Es entstand derart ein Gemisch zweier Nitramine, *p-M nitro-p-xylidin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[2]}, -NH_{2[5]}]$, und *m-M nitro-p-xylidin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[3]}, -NH_{2[5]}]$, welche durch Behandeln mit Alkohol, in welchem die erstere Ver dung schwerer löslich ist, besser aber auf Grund der Thats trennen lassen, dafs das p-Dinitro-p-xylol leichter als das m nitroderivat durch alkoholisches Schwefelammonium reducirt Man leitet daher in die heifse, alkoholisch-ammoniakal Lösung des p- und m-Dinitro-p-xylols etwa eine Stunde Schwefelwasserstoff ein und entzieht dem zur Trockne verd ten Reactionsproducte durch verdünnte Salzsäure das p- p-xylidin, welches nach seinen Eigenschaften und Umwand producten mit der gleichnamigen, von Nölting, Witt und F dargestellten Verbindung identisch ist. Aus der heifsen holischen Lösung des in Salzsäure unlöslichen Rückstand stallisirt das reine m-Dinitro-p-xylol in Nadeln aus. D wird in alkoholischem Ammoniak gelöst und durch zweistünd Einleiten von Schwefelwasserstoff in das bereits von Fitti Ahrens und Mattheides[2]) beschriebene *m-Mononitro-p-xyli* (Schmelzpunkt 96°) übergeführt. Durch Einwirkung von petriger Säure läfst sich aus diesem Körper *m-Mononi p-xylenol*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[3]}, -OH_{[5]}]$, gewinnen, we aus Petroleumäther in ledergelben Blättchen vom Schmelzp 91° krystallisirt und mit dem *γ-Mononitro-p-xylenol* Olivie identisch ist. Aus p-Xylenolsulfosäure und Salpetersäur Olivieri's Vorschrift liefs sich jedoch der Mononitr nicht gewinnen, sondern es entstand stets *Dinitro-p-* $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$, welches aus Wasser in schönen Blättchen vom Schmelzpunkte 121° krystallisirt. — Das p-xylenol wurde durch Behandlung mit Zinn und Sal salzsaurem *Monoamido-p-xylenol* reducirt und dieses u lung diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung erhitz

[1]) JB. f. 1885, 893. — [2]) JB. f. 1867, 695 (α-Nitroamidome
[3]) JB. f. 1882, 703 (γ-Mononitro-p-xylol, Schmelzpunkt 89°).

trirt, zieht mit Aether aus, concentrirt die Aetheraus-
telt dieselben mit Sodalösung durch, hebt die Aether-
und verdampft sie zur Trockne. Das *p-Xylorcin*,
$H_3)_{2[1,4]}$, $=(OH)_{2[3,5]}$], hinterbleibt dann als strahlen-
tallisirte Masse und wird durch Umkrystallisiren aus
inigt. Es siedet bei 277 bis 280° und ist allen seinen
en und Derivaten nach mit dem β-Orcin von Sten-
Groves identisch. Nur fluorescirt es beim Erhitzen
rm und Natronlauge schön grün, während das β-Orcin
en Umständen keine Fluorescenz zeigt. *Tetrabrom-*
$C_8H_6Br_4O_2$, entsteht durch Behandeln des p-Xylorcins
in Schwefelkohlenstofflösung und krystallisirt aus
her in grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 101°. —
lorcin, $C_8H_9NO_3$, läfst sich leicht durch Einwirkung
sulfat auf die wässerige Lösung des p-Xylorcins er-
ist mit dem *Nitroso-β-orcinol*[1]) von Stenhouse und
ständig identisch. — Durch Erhitzen des p-Xylorcins
kohlensaurem Kalium[2]) die p-Xylorcincarbonsäure
ist bis jetzt noch nicht gelungen. Dagegen ent-
Xylorcincarbonsäure, $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$, wenn
'aff[3]) dargestellte *m-Xylorcin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[4,6]}$,
mit 4 Thln. saurem, kohlensaurem Natrium und
ser im Rohre auf 130° erhitzt wird. Die m-Xyl-
äure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alko-
isirt aus verdünntem Alkohol in Säulen, schmilzt
säureabspaltung bei 196° und wird durch Eisen-
lau gefärbt. — Das *m-Xylorcin* siedet bei 276 bis
s seiner Lösung in Chloroform erhaltenen Krystalle
'ock krystallographisch untersucht. Krystallsystem:
isch; $a : b : c = 1{,}7237 : 1 : ?$; $\beta = 38^0 21'$. Beob-
en: $0P$ (001) und ∞P (110); $110 : 1\bar{1}1 = 94^0 14'$;
$57^0 54'$. Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.
ael und J. P. Ryder[4]) theilten einige neue Beob-

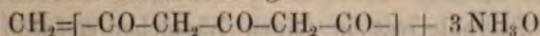
0, 663. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1223 (Kostanecki). — [3]) JB.
- [4]) Ber. 1886, 1388.

die Formel $C_{26}H_{20}O_6$, nicht, wie Baeyer[2]) ange
$C_{26}H_{22}O_7$. Aus den Krystallen kann man
$C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$, abgeschnittene Prismen, er
β-Naphtol, *Orcin*, *Phenol* und *Hydrochinon* we
aldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure in
sich jedoch keine krystallinische Isomeren gewi
geführt. — Der durch Resorcin und eine Spu
Kochen in einer aldehydhaltigen Flüssigkeit en
schlag läfst sich sehr gut zum *Nachweise* vo
werthen. — Beim Erhitzen einer wässerigen Lö
hydrat und *Orcin*[3]) entsteht ein in Nadeln
Körper, $C_{23}H_{24}O_8$, welchem die Constitutionsformel
≡C–CH(OH)$_2$ zukommt und welcher, mit Essigsäu
delt, ein bei 185° schmelzendes *Acetylderivat*, [(CO
≡C–CHO, liefert.

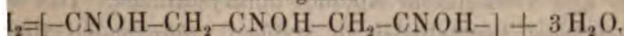
A. Baeyer[4]), welcher früher den Schm
Ihm synthetisch aus Malonsäureäther dargestellt
im Widerspruche mit den Angaben anderer Aut
gegeben hatte, wies nach, dafs auch gewöhnlic
dargestelltes Phloroglucin bei raschem Erhit
und 219° schmilzt, bei langsamem Erhitzen si
punkt. Nach Hlasiwetz[7]) schmilzt Phlorogluc

Im Anschlusse an Seine frühere Arbeit übe

l. Phloroglucin in 45 Thln. Wasser, setzt 1,5 Thle. salz-
ydroxylamin (entsprechend 3 Mol.) und 1,5 Thle. kohlen-
lium zu, worauf die Flüssigkeit im geschlossenen Gefäſse
Dunkeln vier bis fünf Tage sich selbst überlassen wird.
en sich sodann schwach bräunliche, körnige Krystalle aus,
on einem beigemengten schwarzen, amorphen Körper
und dann mit Wasser vollständig ausgewaschen werden.
xim des Phloroglucins entsteht aus dem *„secundären“*
cin nach der Gleichung:



$CH_2=[-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-] + 3NH_3O$
Secundäres Phloroglucin



$_2=[-CNOH-CH_2-CNOH-CH_2-CNOH-] + 3H_2O.$
Trioxim des Phloroglucins

xim ist ein sandiges Krystallpulver, welches in Wasser
ol sehr schwer, in Chloroform und Aceton leichter lös-
Bei 140° färbt es sich schwarz und explodirt bei 155°
r Flamme. Aus seiner farblosen Lösung in Alkalien
ırch Säuren nicht gefällt. Seine salzsaure Lösung zer-
beim Stehenlassen oder schwachen Erwärmen unter
ung. — Ferner schlägt A. Baeyer vor, ein Keton,
ırch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen in einem Kohlen-
e entsteht, ein *„Ketosubstitutionsproduct“* dieses Kohlen-
es zu nennen, also z. B. Aethylmethylketon: *α-Keto-*
tessigäther: *β-Ketobuttersäure-Aethyläther* u. s. w. Das
“ Phloroglucin würde dann: *1, 3, 5-Triketohexamethylen*
5-*Triketohexahydrobenzol* heiſsen. Zur Unterscheidung
s vom Hexahydrobenzol wird jenes als *„tertiärer Sechs-*
es als *„secundärer Sechsring“* wegen der drei- resp.
Bindung der Kohlenstoffatome bezeichnet. — Das
Phloroglucin, $CH\equiv[-C(OH)=CH-C(OH)=CH-C(OH)=]$,
leicht in „secundäres“ Phloroglucin, $CH_2=[-CO-CH_2$
-CO-], umlagern [1]), sowie überhaupt Benzolderivate
einfache Umlagerung in Abkömmlinge des Hexa-
ls übergeführt werden können.

---

es hierüber siehe in der Originalabhandlung; vgl. auch diesen

C. Paal und C. W. Th. Schneider[1]) stellten *Pyrrolderiva* durch Einwirkung von o-Amidophenol und m-Amidobenzoësäur auf *Acetonylaceton*[2]) dar[3]). So entsteht *o-Dimethylpyrrylphen* aus Acetonylaceton und o-Amidophenol: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-C$ $-CH_3 + C_6H_4=[-OH,-NH_2] = 2H_2O + [-C(CH_3)=CH-CH$ $=C(CH_3)-]=N-C\equiv[=C(OH)-CH=CH-CH=CH-]$, wenn man beide Körper zusammen in absolutem Alkohol löst, erwärmt und das Reactionsproduct in Wasser giefst. Die sich abscheidenden krystallinischen Flocken werden in Natronlauge gelöst, durch Kohlensäure das Pyrrolderivat in feinen Nädelchen gefällt und diese dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das *o-Dimethylpyrrylphenol* krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich. Aus seiner Lösung in concentrirter Natronlauge fällt das *Natriumsalz*, $C_6H_8N-C_6H_4ONa$, krystallinisch aus. Mit Pikrinsäure giebt die Verbindung ein *Pikrat* (rothbraune Blättchen). — Alkoholische Lösungen von Acetonylaceton und m-Amidobenzoësäure wirken auf einander beim Erwärmen unter Bildung von *m-Dimethylpyrrylbenzoësäure* ein: CH_3-CO $-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + C_6H_4=[-NH_2,-COOH] = 2H_2O + [-C(CH_3)$ $=CH-CH=C(CH_3)-]=N-C\equiv[=CH-C(COOH)=CH-CH=CH-]$. Das Reactionsproduct wird in verdünnte Essigsäure gegossen und der sich ausscheidende flockige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn; sie krystallisirt in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkte 134 bis 135°. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser löslich, die Salze der Schwermetalle sind unlöslich und verschiedenartig gefärbt. — Beide Pyrrolderivate geben die für Pyrrole charakteristische *Fichtenspanreaction*[4]).

---

[1]) Ber. 1886, 558. — [2]) JB. f. 1885, 1202 f., 1633. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1203; Paal: Gewinnung von Dimethylpyrrol aus Acetonylaceton und Ammoniak. — [4]) Vgl. Knorr: Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.4, diesen JB: Ketone.

Liweh[1]) untersuchte das *β-Naphtol*[2]) krystallographisch.
ystem: monosymmetrisch; $a : b : c = 1,3726 : 1 : ?$ —
54′. Die Krystalle sind dünn, tafelförmig durch Vor-
r Basis $0P$ (001), zeigen ein primäres Prisma: ∞P (110)
positives Orthodoma. Winkel: $110 : \bar{1}10 = 80^0 12'$; 110
71° 9′.
linski[3]) hat den früher von Ihm als *Nitrosoamido-*
[4]) beschriebenen Körper, sowie die Einwirkung von
amin auf die Aether der Nitrosonaphtole näher unter-
Der *α-Nitroso-β-naphtol-Aethyläther*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}$,
lbe, seideglänzende Nadeln, entsteht bei der Einwir-
Aethyljodid auf die alkoholisch-ätherische Lösung von
Nitroso-β-naphtolsilber. Alkali verwandelt den Aether
morphe, graue Substanz, welche wie der Aether selbst
gesetzt und vielleicht ein Polymeres desselben ist. Er-
n gleiche Theile von α-Nitroso-β-naphtol-Aethyläther
aurem Hydroxylamin mit 80 procentigem Alkohol und
Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche
in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus ver-
Alkohol umkrystallisirt werden können. Es entsteht so
indioxim-α-Aethyläther, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}, =NOH_{[\beta]}]$,
derben, grüngelben Nadeln vom Schmelzpunkte 153°
rt, in verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und
mlich schwer löslich, in Wasser und Petroleumäther
ist. — Kocht man die alkalische Lösung des Körpers,
t sich das Goldschmidt'sche Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$[5]),
Kaliumsalz, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}, =NOK_{[\beta]}]$, wird aus
olischen Lösung des Aethers durch alkoholisches Kali
, braunen Nadeln ausgefällt. — Auf den isomeren
-α-naphtol-Aethyläther wirkt salzsaures Hydroxylamin
ien in alkoholischer Lösung nur schwer ein; neben
rtem Aether liefs sich nur das Goldschmidt'sche
nachweisen. — Zur Gewinnung von *o-Naphtalin-α-oxim-*

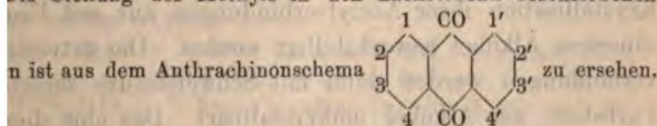
---

chr. Kryst. 11, 249. — [2]) Vgl. JB. f. 1870, 4 (Groth). — [3]) Ber.
- [4]) JB. f. 1884, 1011 f. — [5]) JB. f. 1884, 968.

β-imid, $C_{10}H_6 \equiv [=NOH_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$, wird Nitroso-*β*-naph
mit 10procentigem, wässerigem Ammoniak unter Luftabschl
im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die sich ausscheidend
grünen Nadeln werden abgesaugt, mit Ammoniak gewasch
in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat un
Kühlung mit Ammoniak gefällt. Die Base fällt dann in kr
stallinischen, grünen Flocken aus, welche aus verdünnte
Alkohol in grünen Nadeln vom Schmelzpunkte 150 bis 15
anschiefsen und in den üblichen Lösungsmitteln — auf
Ligroïn — beim Erwärmen leicht löslich sind. Die Ve
bindung ist gleichzeitig Base und Säure. Die purpurroth g
färbten Lösungen ihrer Alkalisalze werden beim Verdünn
mit Wasser unter Abscheidung der grünen Base zerset
Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH . HCl]$, gelbe Blät
chen, bildet sich durch Zusatz von Aethylalkohol, welch
mit rauchender Salzsäure angesäuert ist, zu der Lösung d
Base in Amylalkohol und Fällen mit Aether. Die wässeri
Lösung des Salzes zersetzt sich beim Stehen oder Aufkoch
unter Bildung von *Nitroso-β-naphtol.* Versetzt man d
wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid,
scheidet sich das *salzsaure o-Naphtalin-α-oxim-β-imid-Plat
chlorid*, $[C_{10}H_6(NOH)(NH.HCl)]_2.PtCl_4.H_2O$, in gelboran
farbigen Nadeln aus. Aus der alkoholischen Lösung werd
durch Aether rothe, kreuzförmig verwachsene Prismen des *wass
freien Salzes* gefällt. Das *salpetersaure Salz*, $C_{10}H_6 \equiv [=NO$
$=NH.HNO_3]$, entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zur wäs
rigen Lösung des salzsauren Salzes in schönen, grofsen Tafel
o-Naphtalin-α-oxim-β-imid-Kalium, $C_{10}H_6 \equiv [=NOK_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$, lä
sich erhalten, wenn man Naphtalinoximimid in Alkohol löst, vo
sichtig mit alkoholischem Kali bis zum Eintreten einer purpu
rothen Färbung versetzt und dann mit Aether fällt. Das Sa
bildet ein dunkelrothes Pulver, welches sich in absolutem Alk
hol unzersetzt löst, gegen Feuchtigkeit aber sehr empfindlich i
und sich an der Luft unter Rückbildung der grünen Base ze
setzt. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf d
alkoholische Lösung von Naphtalinoximimid entsteht das bereit

schmidt[1]) dargestellte *Diisonitrosonaphtalindihydrür lindioxim)*, $C_{10}H_6\equiv[(=NOH)_2]$. — Behandelt man die ie Lösung des neutralen salzsauren Naphtalinoximimids rigsaurem Kalium, so scheiden sich nach dem Auf-elbe Krystalle eines *Kaliumsalzes* von der Formel $OK_{[\alpha]}, =N(NO)_{[\beta]}$] aus. Die dem Salze zu Grunde itrososäure darzustellen, gelang nicht. Durch unter-res Alkali oder Ferricyankalium wird das Naphtalin-glatt zu *o-Naphtalindioxim-Anhydrid*, $C_{10}H_6N_2O$ midt'sches Anhydrid[2]), oxydirt. — Leitet man Schwefel-in die mit Ammoniak versetzte salzsaure Lösung des ximimids, so wird dieses zu einer Base reducirt, welche n Schuppen vom Schmelzpunkte 92 bis 95° krystalli-vielleicht als ein *Naphtylendiimid* aufzufassen ist. — Ergebnisse der Untersuchung mufs für das früher[3]) *soamidonaphtalin* bezeichnete Ammoniakderivat des aphtols die Formel $C_{10}H_6\equiv[=NOH,=NH]$ angenommen demnach *o-Naphtalin-α-oxim-β-imid* genannt werden. is einem Nitrosonaphtol sich eine Imidoximverbindung itte, so ist hierdurch die Chinonoximformel der *Nitroso-*wiesen.

Cahn[4]) stellte — entsprechend der von Seuberlich[5]) rten Condensation von Benzoësäure und Gallussäure gallol — *Methylanthragallole* dar, indem Er die drei *n* mit Gallussäure condensirte. Aufser Rufigallus-ien sich in diesem Falle vier isomere Methylanthra-len, nämlich je ein Isomeres aus o- und p-Toluylsäure säure und zwei Isomere aus m-Toluylsäure und Gallus-Die vier Methylanthragallole sind unter sich und dem

1884, 970. — [2]) JB. f. 1884, 968, 970. — [3]) JB. f. 1884, 1011 f. 1886, 2333. — [5]) JB. f. 1877, 807; vgl. auch JB. f. 1885, Die Stellung des Methyls in den nachstehend beschriebenen n ist aus dem Anthrachinonschema  zu ersehen.

Anthragallol sehr ähnlich; sie sind in Alkohol leicht löslic lösen sich in concentrirtem Alkali mit grüner, in verdünnte Alkali mit violetter, in heifsem Ammoniak mit schön blau Farbe. Die rothen Lösungen des Anthragallols und der Methy anthragallole in concentrirter Schwefelsäure zeigen fast dieselb Absorptionsstreifen. Durch eine Spur Salpetersäure werden die Lösungen grün gefärbt, durch mehr Salpetersäure entfärbt. – *1-Methylanthragallol*, $C_6H_3(CH_3)=(CO)_2=C_6H(OH)_3$, entsteht dur 12- bis 15stündiges Erhitzen von 3 Thln. o-Toluylsäure u 2 Thln. Gallussäure auf schliefslich 130 bis 135° und fällt a Alkohol in goldgelben Flocken aus. Es sublimirt in orangeroth langen Nadeln, schmilzt bei 297 bis 298° und ist in heifs Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich. V heifsem Wasser wird es ziemlich reichlich mit weinrother Far aufgenommen, beim Ausschütteln der wässerigen Lösung m Aether geht es mit gelber Farbe in diesen über, Säuren fäll es aus der wässerigen Lösung in eigelben Flocken. *Triacet 1-methylanthragallol*, $C_6H_3(CH_3)=(CO)_2=C_6H(C_2H_3O_2)_3$, dur Acetyliren der vorigen Verbindung und Umkrystallisiren aus Ei essig gewonnen, bildet hellschwefelgelbe, mikroskopische Täf chen vom Schmelzpunkte 208 bis 210° und ist in den üblich Lösungsmitteln leicht löslich. — *3-Methylanthragallol* entste entsprechend seinem eben beschriebenen Isomeren, welchem vollkommen gleicht, aus p-Toluylsäure und Gallussäure. schmilzt bei etwa 275° und sublimirt in orangerothen, baum förmig verwachsenen Nädelchen. Das *Triacetyl-3-methylanthr gallol* krystallisirt aus Eisessig in kleinen, gelben, goldglänzend Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 208°. – *2-Methylanthragallol* und *4-Methylanthragallol* erhält man gleic zeitig aus m-Toluylsäure und Gallussäure als ein ziegelroth Aggregat mikroskopischer Nadeln. Die — äufserst schwierige – Trennung der beiden Isomeren kann durch häufige fractionirt Krystallisation ihrer Acetylverbindungen aus mit Eisessig ang säuertem Alkohol bewerkstelligt werden. Die getrennten Acety verbindungen werden dann mit Schwefelsäure zersetzt und di Farbstoffe aus Alkohol umkrystallisirt. Das eine dieser Methyl

e schmilzt bei 312 bis 313°, sein Acetylderivat i 188 bis 190°. Das andere schmilzt bei 235 bis ine Acetylverbindung (kleine Prismen) bei 217 bis 218°.

---

ldehyde; Ketone; Campher; Chinone.

apitel müssen leider abermals, aus den schon im re [1]) angegebenen Gründen, nachgetragen werden. nach Möglichkeit dafür gesorgt, dafs derartige Ver- in Zukunft nicht mehr stattfinden. *F.*

Säuren der Fettreihe *).

eicher [2]) hat weitere Versuche über die *Geschwindig- eifung* [3]) mitgetheilt. Er fand, dafs das Verhältnifs ngsgeschwindigkeit k_1/k bei der Einwirkung von Baryt auf denselben *Ester* keine einfache Beziehung 's die Verseifung sowohl von der Natur der Basen abhängt. Ferner wurde der Einflufs der Temperatur eifungsgeschwindigkeit bei Essigsäureäthyläther und rt und die Beziehung zwischen Temperatur und schwindigkeit durch eine Formel ausgedrückt.

e Abhandlung von Hanriot [4]) „*Die Zersetzung der ettreihe in der Hitze*“ wurde schon berichtet [5]).

ranchimont [6]) hat das Studium der Einwirkung der auf die *zweibasischen Säuren* fortgesetzt [7]). *Methyl-* urde in kleinen Portionen von 0,2 g täglich etwa

---

t von Dr. Hotter.
885, 1311. — [2]) Ann. Chem. 232, 103. Rec. trav. chim. Ausz.). — [3]) JB. f. 1885, 1312. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 885, 1313. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 281. — [7]) JB.

zwei Monate lang in eine gröfsere Menge Salpetersäure r Vorsicht eingetragen, dafs keine Wärmeentwickelung : Wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, sodann neut und mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht *Trinitroäthan*, w durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, den Sc punkt 55 bis 56° zeigte, in denselben über. Dasselbe ist ordentlich leicht flüchtig und greift den Organismus se Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde destillirt und liefs s Destillate *Essigsäure* mittelst ihres Silbersalzes nachweis Ferner wurde noch das Verhalten der *Allylmalonsäure* Salpetersäure studirt.

Fr. Iwig und O. Hecht[1]) untersuchten die Produc *trockenen Destillation* einiger *fettsauren Silbersalze*. Die Desti des *Silberacetats* wurde aus einer im Paraffinbade stel Retorte ausgeführt. Die Zersetzung begann bei 210° un bei 240° im vollen Gange. Da aber zur Vollendung der eine höhere Temperatur nöthig war, so wurden die we Destillationen im Sandbade vorgenommen. Das Destillat b aus unreiner Essigsäure, der Rückstand in der Retort einem Gemenge von Silber und Kohle. Der Kohlenstoff des Rückstandes wurde im Mittel zu 3,2 Proc. gefunden, wi sich nach der unten folgenden Zersetzungsgleichung 2,7 berechnen. Unter den gasförmigen Zersetzungsproducten k nur Kohlensäure nachgewiesen werden, so dafs also die setzung hauptsächlich nach der Gleichung $4\,CH_3CO_2A$ $3\,CH_3CO_2H + CO_2 + C + 4\,Ag$ verläuft. Die Zersetzun *buttersauren Silberoxydes* verläuft weniger glatt. Als flü Producte der Destillation konnten nur *Normalbuttersäur* Kohlensäure nachgewiesen werden. Der neben Silber verblei Rückstand besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern e auch eine kleine Menge von theerigen Bestandtheilen. Zersetzung entspricht der Hauptsache nach folgender Gleic $8\,C_4H_7O_2Ag = 7\,C_4H_8O_2 + CO_2 + 3\,C + 8\,Ag$. Die Re ist nicht ganz einheitlich, was sowohl aus der Beschaffenhe

---

[1]) Ber. 1886, 238.

als auch aus der Unreinheit der überdestillirten
ıervorgeht.

ıigny [1]) fand, dafs durch die Einwirkung von *Säure-*
Alkohole und Phenole [2]) erstere in *Amine* über-
von Seifert [3]) beobachtete Uebergang von Amiden
rch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säure-
ır ein specieller Fall der von Ihm und Calm [2])
ction. Bei der Bildung von *Aethylanilin* aus *Acet-*
'atriumäthylat entsteht zunächst Natriumacetanilid
ınd diese wirken dann ein; auch aus Aethylalkohol
d entsteht bei 200° Aethylanilin.

ɔt und André [4]) theilten einige Versuche über die
'on Salzsäure, Magnesia, Aetznatron und Wasser
', *Asparagin* und *Oxamid* in sehr verdünnten
bei welchen das frei gewordene Ammoniak bestimmt
ːeigte sich, dafs Harnstoff leichter durch Säuren,
chter durch Basen zersetzt wird. Die bei den
chen ins Spiel kommenden Quantitäten Ammoniak
so minimale, dafs manche der allgemeinen Schlufs-
ːcht gewagt erscheinen (*H.*).

an [5]) hat gefunden, dafs die Methode von Tiemann
der [6]), sowie Tiemann und Piest [7]) zur Darstellung
midosäuren aus den Cyanhydrinen der aromatischen
ı in der *Fettreihe* anwendbar ist. *α-Anilidopropio-*
H(NHC_6H_5)CN, wird dargestellt, indem man Acet-
drin (gewonnen durch Digestion von käuflichem Alde-
Blausäure in verschlossenen Flaschen im Wasserbade)
in 4 bis 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es
2°. In kochendem Wasser löst es sich unter theil-
ıg in seine Componenten. Heifse Salzsäure nimmt
chlich auf; beim Erkalten scheiden sich Krystalle
ıs Alkohol umkrystallisirt, bei 86° schmelzen und

ıd. 103, 149. — [2]) Calm, JB. f. 1881, 567. — [3]) JB. f.
Compt. rend. 103, 1051. — [5]) Chem. Centr. 1886, 470. —
2. — [7]) Daselbst 793.

durch Wasser unter Abscheidung des Nitrils zersetzt werden, dah
als salzsaures Nitril zu betrachten sind [1]) (ebenso verhält sich d
Nitril gegen verdünnte Schwefelsäure). Dagegen läfst sich das Nit
weder durch Salzsäure noch durch Kalilauge in die entsprechend
Säure überführen. Die Umwandlung desselben in *α-Anilid
propionamid*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CONH_2$, erfolgt durch Behandlun
mit concentrirter oder mit $^1/_{10}$ Vol. Wasser versetzter Schwef
säure. Das Amid schmilzt bei 140 bis 141°. Es wird dur
Kochen oder längeres Stehen mit concentrirter Salzsäure i
α-Anilidopropionsäure, $CH_3-CH(NHC_6H_5)COOH$, übergefüh
welche bei 163° schmilzt und unzersetzt sublimirt, durch Koch
mit Kalilauge sich dagegen unter Abspaltung von Ammoniak u
Anilin zersetzt. Brom führt das obige Nitril in *α-Anilidotribrom
propionitril*, $CH_3-CH(NHC_6H_2Br_3)CN$, über, welches gelbe, ve
filzte Nadeln vom Schmelzpunkt 130° bildet. In analoger Wei
wurden die nachstehenden Verbindungen erhalten. *α-p-Toluid
propionitril*, $CH_3-CH(NHC_7H_7)CN$, schmilzt bei 82°, *α-p-Toluid
propionamid*, $CH_3-CH(NHC_7H_7)CONH_2$, bei 145°, *α-p-Toluid
propionsäure* bei 152°; letztere zieht leicht Feuchtigkeit an u
färbt sich dabei gelblich. *α-o-Toluidopropionitril* schmilzt b
72 bis 73°, *α-o-Toluidopropionamid* bei 125°, *α-o-Toluidopropion
säure*, aus wässeriger Lösung abgeschieden, bei 123°, aus alk
holischer bei 116°; mit der Erniedrigung des Schmelzpunkt
ist eine Bräunung der nadelförmigen Krystalle verbunden. Si
ist nicht sublimirbar. *α-p-Toluidodibrompropionitril*, CH_3-
$CH(NHC_6H_2Br_2CH_3)CN$, schmilzt bei 117°, *α-o-Toluidodibrom
propionitril* bei 105°.

W. H. Perkin [2]) berichtete über die *Bildung* von *Säuren* b
der Einwirkung von Anhydriden und Salzen auf *Aldehyde* und üb
die *Bildung* von *Ketonen* aus den Verbindungen von Anhydriden u
Salzen. Er hält Seine [3]) Ansicht, dafs bei der Bildung der *Zimmt
säure* und ihrer Homologen aus Benzaldehyd, Säureanhydrid u
Salz die Condensation zwischen Aldehyd und Anhydrid und nich

---

[1]) Die salzsauren Lösungen dieses und der folgenden Nitrile g
mit alkoholischem Platinchlorid schön goldgelbe Krystallblättchen,
durch Wasser zersetzt werden. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 317. — [3]) JB. f. 1877,

g[1]) annimmt, zwischen Aldehyd und Salz stattfindet, entstehen nämlich beim Erhitzen von Benzaldehyd, *anhydrid* und Natriumacetat auf 170° Kohlensäure *enzol.* Wäre zwischen Aldehyd und Salz eine Congetreten, so müfste keine Kohlensäure, wohl aber auftreten. Ebenso entsteht beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid und *Natriumisobutyrat* nur sehr nsäure, aber viel Zimmtsäure. Dafs Fittig bei ction keine Zimmtsäure erhalten hatte, lag daran, Temperaturen unter 100° arbeitete, bei welcher sich nur Phenyloxypivalinsäure bildet. Mit der kin's stimmt auch das Resultat, dafs man viel *linsäure* erhält, wenn man Isobuttersäureanhydrid acetat, dagegen nur wenig, wenn man Essigsäure-l Natriumisobutyrat einwirken läfst, vollkommen d Natriumacetat mit *Essigsäure-* resp. *Buttersäure-* auf 200° erhitzt, so entsteht Kohlensäure, Natrium-*Aceton* resp. Kohlensäure, Natriumbutyrat und *ton.* Man kann annehmen, dafs bei der Einwirkung ydrid auf Natriumacetat eine Verbindung entsteht, in Kohlensäure, Natriumsalz und Keton zerfällt. el[2]) berichtete über den Zusammenhang zwischen und der *Constitution ungesättigter*, *mehrbasischer*, *uren.* Bringt man *Monobromcitraconsäure* mit Anilin tverhältnifs zusammen, so scheidet sich das *saure* kleinen, weifsen Täfelchen vom Schmelzpunkt 120° z ist nicht sehr beständig, indem es sich beim Wasser und noch viel schneller beim Kochen mit *saure Anilid*, $C_3H_3Br(CONHC_6H_5)CO_2H$, grofse Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, verwandelt. Eine ung von *Maleïnsäure* löst Anilin in der Kälte auf ochen dieser Lösung scheidet sich das *Anilid re*, $C_2H_2(CONHC_6H_5)_2$, in weifsen Nadeln vom 211 bis 212° aus. Die *Fumarsäure*, in ähnlicher

, 1322. — [2]) Ber. 1886, 1372 und 1377.

Weise behandelt, läfst sich stundenlang kochen, ohne Zer
zu erleiden. Dieser Unterschied zwischen den beiden
findet sich auch bei allen ihren Derivaten. Bringt man *Mon*
maleïnsäure in concentrirter wässeriger Lösung mit An
molekularem Verhältnifs zusammen, so scheidet sich das
Anilinsalz in Tafeln vom Schmelzpunkt 128 bis 128,
Läfst man nun die wässerige Lösung des Salzes bei gewöh
Temperatur stehen, so erhält man das *saure Anilid der*
amidomaleïnsäure, $C_6H_5NH-C(CONHC_6H_5)=CH-CO_2H$
krystallinische, bei 176° schmelzende, in Salzsäure un
Verbindung. Kocht man die wässerige Lösung des
Anilinsalzes und setzt nach ¼stündigem Erhitzen noch
Anilin hinzu, so scheidet sich beim weiteren Erhitz
Gemisch von Anilid und dem *Anil der Phenylamidomaleï*

$C_6H_5NH-\overline{C=CHCO-NC_6H_5-CO}$, aus. Man trennt beide Sub
durch Auskochen mit Wasser, worin das saure Anilid lösl
Das Anil bildet hellgelbe, mikroskopische Nadeln vom Sc
punkt 230°. Es löst sich beim mehrtägigen Stehen in Al
wobei es in die Säure übergeht. *Monobromfumarsäure* liefer
falls ein *saures Anilinsalz*, das bei 153 bis 154° schmilzt
Salzsäure leicht, in Wasser viel unlöslicher als das entspre
Salz der Brommaleïnsäure ist. Die wässerige Lösung
Salzes erleidet beim Stehen keine Veränderung. Ein äh
Verhalten zeigt die *Monochlorfumarsäure*. Ihr *saures Ani*
bildet in Wasser schwer lösliche, bei 178° schmelzende Pr
Werden die beiden Anilinsalze der Brom- und Chlorfuma
unter Zusatz von Anilin gekocht, so erhält man die näm
halogenfreien Verbindungen wie bei der Maleïnsäure. Es
somit ein Uebergang einer Fumarsäureverbindung in das M
säurederivat statt. Um zu ermitteln, ob eine zu untersu
Säure der Maleïn- oder Fumarsäurereihe angehört, hat m
eine geringe Quantität der Säure mit Anilin zu sättigen, a
die gleiche Menge der Säure zuzusetzen und die L
entweder einige Tage sich selbst zu überlassen oder zu k
Erhält man dann einen in Salzsäure unlöslichen Nieders

es mit einer zur Maleïnsäurereihe gehörenden Säure
Erhitzt man äquivalente Mengen *Aconitsäure* und
Kochen, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein
uct, dann später das *Dianilid der Aconitsäure*[1])
be krystallisirt aus Alkohol in strohgelben Nadeln
lzpunkt 215 bis 217°. Kocht man eine wässerige
sauren Anilinsalzes der Acetylendicarbonsäure, so
nter Kohlensäureabspaltung ein weifser Niederschlag.
be und G. M. Palmer[2]) haben die Untersuchung
bildung weiter verfolgt. Versetzt man eine 10 pro-
ung von *Maleïnsäure* mit genügend Anilin, um das
u bilden, und überläfst die Lösung einige Tage sich
heidet sich *Maleïnanilsäure*, $C_2H_2{=}(CONHC_6H_5)CO_2H$,
schmelzenden Prismen aus. Die *Citraconsäure* bildet
n mit Anilin das bei 98° schmelzende *Anil*; beim
der wässerigen Lösung ihres sauren Anilinsalzes
Citraconanilsäure in grofsen, rhombischen Prismen
zpunkte 175°. Ein ganz ähnliches Resultat erhält
Stehenlassen oder Kochen einer wässerigen Lösung
itaconsauren Anilins. Die erhaltene *Itaconanilsäure*
ren Eigenschaften mit der von Gottlieb[3]) erhaltenen
überein. *Phtalsäure* mit Anilin zusammengebracht,
ure Anilinsalz, welches, in wässeriger Lösung gekocht,
bei 203° schmelzenden Prismen ausscheidet. *Iso-*
alsäure, mit Wasser und Anilin im Aequivalentver-
zt, bleiben ganz unverändert und bilden kein Anilin-
ann also die Phtalsäure von ihren Isomeren durch
be leicht unterscheiden. — A. Michael[4]) hat an die
Versuche über Anilidbildung theoretische Betrach-
die *Isomerie* in der *Fettreihe* geknüpft. Er zieht
Schlufs, dafs jede ungesättigte Fettsäure der Maleïn-
elche ein Anilid liefert, eine der Maleïnsäure analoge
ist. Der *Itaconsäure* käme die Meilly'sche Formel[5])

52, 469; f. 1856, 457. — [2]) Ber. 1886, 1375. — [3]) JB. f. 1851,
1886, 1381. — [5]) JB. f. 1874, 610.

$CH_2=C(CO_2H)-CH_2-CO_2H$, der *Citracon-* und *Mesaconsäu* die folgende Constitutionsformel $CH_3-C(CO_2H)=CH-CO_2H$ zu. I schlägt vor, bei ähnlichen Isomerieverhältnissen, wobei eine Su stanz beim Erhitzen in das beständigere Isomere übergeht, d erstere (sic!) Verbindung dadurch zu bezeichnen, dafs man *Allo* d Namen der beständigeren Verbindung vorsetzt. Fumarsäu Isocrotonsäure wären als Allomaleïn- resp. Allocrotonsäure bezeichnen.

J. M. Lovén [1]) hat die Untersuchung über die *Sulfoderiv* der *Fettsäuren* [2]) fortgesetzt. 2 Mol. α-Brombuttersäureäth äther [3]) wurden mit 1 Mol. Kaliumsulfhydrat und Kalihydrat alkoholischer Lösung erwärmt, der erhaltene Thiodibuttersäu äther mit alkoholischem Kali verseift und aus dem Baryu salz durch verdünnte Schwefelsäure die freie *α-Thiodibuttersäu* $S(C_3H_6CO_2H)_2$, gewonnen. Die Säure bildet seideglänzende, ha kugelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 105° und in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht lösl Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}SO_4Ba$, ist eine strahlig-krystallinisc wasserfreie Masse. Wird das Natriumsalz der Thiodibuttersäu mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat (1 procentige Lösun oxydirt, so geht die Säure in *Sulfondibuttersäure*, $SO_2(C_3H_6CO_2H$ über, welche in quadratischen Octaëdern vom Schmelzpunkt 15 krystallisirt. Wird der Isobuttersäureäthyläther in der oben b schriebenen Weise mit Kaliumsulfid in Reaction gebracht, so erhä man *Thiodiisobuttersäure* (*Thiodiacetonsäure*), $S[-C(CH_3)_2CO_2H$ $.H_2O$. Die Säure krystallisirt in grofsen Tafeln oder Prism welche in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem schwe löslich sind. Schon unter 100° fängt die Säure an, zu subl miren. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}SO_4Ba.2H_2O$, bildet in kalte und heifsem Wasser fast unlösliche Nadeln. Kaliumpermangan oxydirt die Säure in alkalischer Lösung zu *Sulfondiisobuttersäu* $SO_2[-C(CH_3)_2CO_2H]_2$, welche in glänzenden Blättchen erhalt wird und mit der aus Sulfondiëssigsäure [4]) dargestellten Säu

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 101. — [2]) JB. f. 1884, 1090. — [3]) JB. f. 1874, 59[illegible]
[4]) JB. f. 1884, 1090.

t. Das Baryumsalz, $C_8H_{12}SO_6Ba . 3H_2O$, krystallisirt rmigen, schwer löslichen Nadeln. Als Nebenproduct irstellung der Thiodiacetonsäure erhält man *Thio-Aethyläther* nach der Gleichung $(CH_3)_2{=}CBr{-}CO_2C_2H_5$ $(CH_3)_2{=}C(SH){-}CO_2C_2H_5 + KBr$. Wird die ätherische es Aethers mit Kupfersulfat geschüttelt, so scheidet sliche *Kupferverbindung* $(CH_3)_2{=}C(SCu){-}CO_2C_2H_5$ [1]) aus Lösung verbleibt *Dithiodiisobuttersäure-Aethyläther*, alkoholischem Kali verseift die freie *Dithiodiisobutter-* $_3)_2{=}C(CO_2H){-}]_2$, in dünnen, silberglänzenden, in kaltem nlöslichen Blättchen liefert. Bromisovaleriansäureäther liumsulfid die *Thiodiisovaleriansäure*, $S(C_4H_8CO_2H)_2$, eifsem Wasser sich zunächst als Oel, dann in kleinen, Krystallen ausscheidet. Erhitzt man ein Gemenge von äther (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Isopro-Mol.) einige Stunden auf 120°, so erhält man *Sulfon-säure-Aethyläther*, welcher dann durch Verseifung die *iisovaleriansäure*, $SO_2(C_4H_8CO_2H)_2$, als nicht kry-Oel liefert. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{16}SO_6Ba . 7H_2O$, Wasser schwer löslich und krystallisirt in stern-irten, seidenglänzenden Nadeln. Dieselbe Säure er-ch durch Oxydation der Thiodiisovaleriansäure.

ael [2]) untersuchte die Einwirkung von *Phosphor-* auf die *Aether organischer Säuren*. Durch Erhitzen *etat* und Phosphorchlorid in äquivalenten Mengen kühler, Eintragen des Reactionsproductes in Wasser iben des erhaltenen Oeles im Wasserdampfstrome *ichlorphenoxyäthylen*, $CCl_2{=}CCl{-}OC_6H_5$, vom Schmelz-Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung $+ 3PCl_5 = CCl_2{=}CCl{-}OC_6H_5 + POCl_3 + 2PCl_3$ erselbe Körper wird auch bei der Einwirkung von *at* auf Perchloräthylen erhalten. Aus m-Phenylen-osphorchlorid entsteht das in Prismen krystallisirende,

---

giebt der Verbindung unbedenklich diese Formel, obwohl nalyse nicht 1 Aeq., sondern 1 Atom Kupfer enthält. — 5.

Chlor ersetzen kann unter gleichzeitiger Chlorir

R. Escales und E. Baumann[1]) beschre
von Verbindungen des *Phenylmercaptans* mit K
α-Dithiophenylpropionsäure[2]) wurde in größserer
die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gem
Phenylmercaptan und 2 Mol. Brenztraubensäur
krystallisirt in sternförmig vereinigten Nädelche
punkt 116 bis 117°. Dieselbe Säure gewinnt
Erhitzen von *α-Thiophenyl-α-oxypropionsäure*
temperatur oder Behandlung der letzteren Sä
entziehenden Mitteln, wie wasserfreier Blausäur
der Einwirkung von Natriumamalgam in wässeri
von Zinn und Salzsäure auf die in Alkohol gelö
sehr leicht Abspaltung von Phenylmercaptan.
$C_{15}H_{13}S_2O_2Na$, krystallisirt aus concentrirter Lö
kohlartigen Massen. Der *Aethyläther* ist ein
sinkendes Oel und nicht ohne Zersetzung flüc
$C_{15}H_{13}S_2O(NH_2)$, krystallisirt aus Alkohol in di
Prismen vom Schmelzpunkt 92 bis 93°. Bei der
Additionsproductes von Phenylmercaptan mit
säure[3]) mit trockenem Chlorwasserstoff entste
phenylessigsäure, $(C_6H_5S)_2{=}C{=}(C_6H_5, CO_2H)$, vo
143°. Die Säure ist nicht löslich in Wasser,
und Petroleumäther, leicht in Aether, Weingeist,

sigem Alkali unlöslich. Das *Kaliumsalz*, $(C_{20}H_{15}S_2O_2K)_2$ rystallisirt in harten Krusten, welche bei 100° ihr erlieren. Acetessigester giebt mit Mercaptanen kein product. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine von Phenylmercaptan (2 Mol.) und *Acetessigester* o tritt die Reaction unter Wasserabscheidung ein. Es näfsig, die Temperatur nicht über 60 bis 70° steigen Man stellt die Mischung $^1/_4$ Stunde lang hin, wäscht erstarrende Reactionsproduct mit Sodalösung und kryden erhaltenen *β-Dithiophenylbuttersäure-Aethyläther*, $=(CH_3, CH_2-CO_2C_2H_5)$, aus Weingeist um. Der Aether Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen e bei 57 bis 58° schmelzen. Aus Petroleumäther kryr in durchsichtigen, langen Prismen. Er ist unlöslich , leicht in Aether, Benzol und Chloroform, weniger troleumäther und Eisessig und schwer löslich in kaltem Der Ester ist nicht flüchtig; er giebt, mit concentrirter ure erwärmt, eine kirschrothe Färbung und wird durch it concentrirter Salzsäure nicht verändert. *β-Thionsäure*, $CH_3-C(SC_6H_5)=CH-CO_2H$, wird durch einer alkoholischen Lösung des Esters (10 Thle. auf Alkohol) mit 50 Thln. verdünnter Natronlauge ger), bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit n Oel mehr abscheidet, erhalten. Die Zersetzung verder Gleichung $C_{18}H_{20}S_2O_2 + H_2O = C_2H_6O + C_6H_6S$ O_2. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des n Esters. Die Säure krystallisirt aus heifsem Alkohol Tafeln; sie schmilzt bei 176 bis 177° unter Kohlenkelung und ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich nzol, Petroleumäther, kaltem Weingeist (in 50 Thln.), sehr ifsem Weingeist löslich. Wasser nimmt die Alkalisalze und aus ihrer Lösung fällt Kohlensäure die freie Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9SO_2)_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt inzenden, schwer löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*, g, ist amorph. Die Säure giebt beim Erwärmen mit r Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung, beim

Kochen mit Kalilauge Mercaptan und etwas Aceton. Mit bildet sie unter Kohlensäureabspaltung eine indifferente *verbindung*. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfäl glatt in Kohlensäure und *Thiophenylpropylen*, $C_6H_5S-C_3H_5$ bei 206 bis 210° siedendes Oel, welches mit Wasserdän flüchtig ist. Dieselbe β-Thiophenylcrotonsäure wurde auch Erhitzen der *β-Monochlorisocrotonsäure* (Schmelzpunkt 59,5° Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung erhalten. *β-Monochlorcrotonsäure* (Schmelzpunkt 94°) liefert unter dens Umständen eine geringe Menge einer niedriger schmelz Säure, welche sonst grofse Aehnlichkeit mit der β-Thioph crotonsäure zeigt. *Lävulinsäure* giebt kein Additionsproduc Phenylmercaptan, wohl aber tritt bei der Einwirkung von säuregas auf ein solches Gemenge Reaction ein. Die erhaltene *γ-Dithiophenylvaleriansäure*, $(C_6H_5S)_2=C=(CH_3)$ $-CH_2CO_2H)$, krystallisirt aus einer Mischung von Chlor und Aether in stark lichtbrechenden, glänzenden Prismen Schmelzpunkt 68 bis 69° und ist in Alkohol sowie Benzol in Petroleumäther schwer und in Wasser nicht löslich. Die ist gegen Alkalien beständig; beim Erwärmen mit concent Salzsäure spaltet sie sich in Lävulinsäure und Phenylmerca Ihre Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser, die übrigen sind unlöslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{17}S_2O_2)_2Ba$, ist ein deutlich krystallinischer Niederschlag. Aus den Versuchen hervor, dafs die α-Ketonsäuren sich direct mit den Mercapt vereinigen, die β- und γ-Ketonsäuren dagegen nicht.

Löst man nach W. Hentschel[1]) *Carbanilsäure-Methyl* in dem dreifachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erwärmt bis zum Auftreten von Kohlensäure, so erhält man Versetzen der mit Wasser verdünnten, schwefelsauren Lösung Bromwasser und Stehenlassen während mehrerer Tage *Dibr carbanilsäure-Methyläther*, $CH_3O-CO-NHC_6H_3Br_2$. Letzterer stallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 9 Diese Dibromverbindung wird beim Erwärmen mit Schwefelsä

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 423.

ısäure und *Dibromanilin* gespalten. Durch die Ein-
on Salpetersäure mit dem specifischen Gewichte 1,45 auf
ncarbanilsaure Methyl erhält man die *Nitroverbindung*,
)–$NHC_6H_2Br_2(NO_2)$, in seideglänzenden Prismen vom
nkte 152°. Beim Kochen der Nitroverbindung mit
r beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Rohr
)ibromnitroanilin, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus
ı gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelz-
',5°. Wird Carbanilsäure-Methyläther mit der dreifachen
wefelsäure erwärmt und ihm nach dem Erkalten allmäh-
urch Schwefelsäure verdünnte überschüssige Menge von
ure (1,45 specifisches Gewicht) hinzugefügt, die Lösung
gegossen und das ausgeschiedene Gerinnsel aus Alkohol
isirt, so erhält man *Nitrocarbanilid* in feinen, farb-
tchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 189°. Das
ällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Kohlen-
Dinitranilin vom Schmelzpunkte 188°.

J. Allain le Canu[1]) löst sich wasserfreies *Chlor-*
in *Essigäther* noch reichlicher als Chlorcalcium. Die
:lichen Flüssigkeit sich bildenden Krystalle entsprechen
der Formel $(C_4H_4O_2)_2MgCl_2$. Chlorstrontium und
m sind in Essigäther ganz unlöslich. *Chlorzink* löst
tarker Erwärmung; aus der Lösung läfst sich im Wasser-
Essigäther abdestilliren, Krystalle bildeten sich jedoch
ıenchlorid löst sich unter noch stärkerer Erwärmung
ıender Reduction.

ermayer[2]) erhielt *Essigsäure-Cholesterinester*, $C_2H_3O_2$
ırch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Cholesterin
während 8 bis 10 Stunden und Umkrystallisiren
r-Weingeist in grofsen Krystallen. System: asym-
$a : b : c = 1,85029 : 1 : 1,74601$. Winkel: $\xi =$
$\eta = 106^0\ 17'$, $\zeta = 90^0\ 6'$. Beobachtete Formen:
$b = (010)$, $c = (001)$, $r = (10\bar{1})$, $d = (011)$, $D = (01\bar{1})$,
$M = (1\bar{1}0)$. Winkel: $a : c = 73^0\ 43'$; $a : m = 60^0\ 27,5'$;

———

:. rend. 102, 363. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 64.

$c:m = 81^{0}46'$; $a:M = 60^{0}46{,}5'$; $c:\tau = 50^{0}57'$. Die Krystalle sind wasserhell, luftbeständig und trüben sich erst bei circa 80°.

W. Dijew[1]) hat den bei der Einwirkung von Silberacetat auf den *Tetrabromessigester* des *Diallylcarbinols*, $C_7H_{11}Br_4(OC_2H_3O)$, entstehenden *Essigester*, $C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$, untersucht. Diesen Ester bereitete Er nach der Methode von Saytzew[2]), nur mit dem Unterschiede, daſs das Reactionsproduct auf dem Oelbade unter gewöhnlichem Druck erwärmt wurde. Behufs der Analyse des so erhaltenen Essigesters wurde derselbe mehrere Tage lang mit wässeriger oder auch alkoholischer Aetzbarytlösung verseift, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt.

G. Gehring[3]) hat *Monochloressigsäure-Normalbutyläther* dargestellt durch Sättigen eines Gemenges gleicher Moleküle Monochloressigsäure und normalen Butylalkohols (Siedepunkt 116°) mit Chlorwasserstoff. Der Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch und brennendem Geschmack, dem specifischen Gewichte 1,103 bei 0°, 1,081 bei 15° und dem Siedepunkte 175°. Die Dampfdichte entsprach der Berechnung.

L. Hugounenq[4]) stellte *Monochloressigsäure-Amyläther*, $CH_2Cl-CO_2C_5H_{11}$, durch Erhitzen der theoretischen Mengen von krystallisirter Monochloressigsäure und Amylalkohol (Siedepunkt 132°) mit einer kleinen Quantität concentrirter Schwefelsäure im Oelbade, Eingieſsen des Reactionsproductes in kaltes Wasser, Trocknen des erhaltenen Oeles über Chlorcalcium und Fractioniren der Flüssigkeit dar. Die gröſste Menge des Oeles destillirt bei 187 bis 194°. Der Aether ist eine ungefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche; er ist fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, besitzt bei 0° das specifische Gewicht 1,063 und siedet bei 190° (751,5 mm Druck). Seine Dampfdichte wurde zu 5,7 gegen die theoretische 5,6 gefunden.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 59; Bull. soc. chim. [2] **45**, 256 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1876, 571. — [3]) Compt. rend. **102**, 1399; Bull. soc. chim. [2] **46**, 146. — [4]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 328.

i. André[1]) löst geschmolzenes *Acetamid* eine grofse
rfreier Chloride, Bromide und Jodide auf. Zur
r entstehenden Verbindungen, welche den entsprechen-
niakverbindungen analog sind, ist es vortheilhafter,
; von Acetamid (10 g) in absolutem Alkohol (40 ccm)
. Trägt man in die gelinde erwärmte Lösung bei
sertes oder auch wasserhaltiges *Kupferchlorid* ein,
verdunstet im Vacuum, so bilden sich grüne, weiche
lche von der Mutterlauge befreit, mit absolutem
vaschen, dann zerrieben, zwischen Papier geprefst und
getrocknet der Formel $2CH_3CONH_2.CuCl_2$ ent-
Aether befördert die Abscheidung von Krystallen der
ormel. Im Wasserstoffstrome erwärmt, wird die
bei 100° hellgrün und schwärzt sich bei 130°.
m giebt bei gleichem Verfahren eine fein krystallisirte
$2CH_3CONH_2.CdCl_2$. *Quecksilberchlorid* liefert Ver-
on wechselnder Zusammensetzung. Unter Anwendung
als Fällungsmittel wird eine Verbindung CH_3CONH_2
lten, welche bei 125° zu einer gelblichen Flüssigkeit
Kobalt- und *Nickelchlorür* geben Verbindungen, welche
illung ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether
rden. Die *Kobaltverbindung* $2CH_3CONH_2.CoCl_2.H_2O$,
r harter, blauer Niederschlag, welcher gegen 62°
d bei 110 bis 115° entwässert wird; die *Nickel-*
$2CH_3CONH_2.NiCl_2.H_2O$, ein grüner, krystallinischer
, der sehr fest an den Gefäfswänden haftet.

kan[2]) machte Mittheilung über die *isomeren*
noxyessigsäuren[3]). *p-Aldehydophenoxyessigsäure*,
$_{]}OCH_2CO_2H_{[4]}$), entsteht durch Zusammenschmelzen
Mengen von p-Oxybenzaldehyd und Monochloressig-
em Wasserbade und Hinzufügen von Natronlauge
alischen Reaction. Das Gemenge wird in Wasser
Lösung mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte
Ueberführung in das Calciumsalz gereinigt. Die

rend. 102, 115. — [2]) Ber. 1886, 3041. — [3]) A. Rössing,
41.

Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, bei 19 schmelzenden Blättchen und löst sich sehr schwer in kalte Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chlorofor und Eisessig. Mit Natriumdisulfit verbindet sich die Säure z einer schwer löslichen, krystallinischen Verbindung. Sie röth eine farblose Lösung von Rosanilin in wässeriger, schwefligen Säure, reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht ab Fehling'sche Lösung. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_4Ag$, krystallisirt i schönen Nadeln. Bromwasser erzeugt in der Lösung der Säure eine weifsen, aus fein verzweigten Nadeln bestehenden Niederschl der *Monobrom-p-aldehydophenoxyessigsäure*, $C_9H_7BrO_4$, vo Schmelzpunkte 185°. Ihr *Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_4$, schmilzt vollstä dig erst bei 155°, beginnt aber schon um 100° sich zu zersetz *m-Aldehydophenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[3]})$, wi in analoger Weise wie die p-Säure dargestellt. Sie krystallisi aus warmem Wasser in feinen, bei 148° schmelzenden Nade und zeigt ebenfalls deutlich die Aldehydreactionen. Von de angegebenen Lösungsmitteln wird sie leichter aufgenommen a die p-Säure, von welcher sie sich auch durch ein leicht lösliche Baryumsalz unterscheidet. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_4Ag$, krystallisi gut. Durch Bromwasser entsteht in der concentrirten Lösun der Säure ein weifser, aus glänzenden Blättchen vom Schmelz punkte 154° bestehender Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_4$ wird als Oel erhalten, welches im Vacuum erstarrt und dann erst bei 120° wieder schmilzt. Durch Oxydation der beiden Aldehydosäuren in alkalischer, wässeriger Lösung mit Kalium- permanganat in starker Verdünnung erhält man die ent- sprechenden Dicarbonsäuren. *Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[4]})$, bildet weifse Nadeln, welche bei 278° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_9H_6O_5Ag_2$, ist schwer löslich. Die *Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure*, $C_9H_8O_5$, gewinnt man in weifsen, bei 206° schmelzenden Krystallnadeln. Das *Silbersalz*, $C_9H_6O_5Ag_2$, krystallisirt gut. Das *Phenylhydrazin- derivat* der p-Säure, $C_6H_4(CH=N_2HC_6H_5)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$

h in feinen, gelbweifsen, schwer löslichen Nadeln aus. t bei 159° und ist leicht löslich in Alkohol sowie as *Phenylhydrazinderivat* der m-Säure, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, eln vom Schmelzpunkte 140° erhalten. Condensirt man Aldehydosäuren nach dem Perkin'schen Verfahren acetat und Essigsäureanhydrid, so entstehen Derivate ure, z. B. *Phenoxyessigsäure-p-acrylsäure* (*m-Cumaroxy-* $C_6H_4(CH{=}CH{-}CO_2H)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$, die aus heifsem kugelförmigen Warzen krystallisirt, bei 225° schmilzt ır schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn löst. Brom- ; damit ein in Flocken ausfallendes Additionsproduct. *ysäure-m-acrylsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$, bildet weifse, bei 219° Nadeln und unterscheidet sich kaum von der ie Condensation der *Aldehydosäuren* mit Acetaldehyd folgende Weise bewirkt. Die verdünnte Lösung der re wird mit 5 procentiger Natronlauge genau neutra- uf einer Temperatur von 50 bis 60° gehalten; man ie Lösung des Acetaldehyds in viel kaltem Wasser hinzu und läfst gleichzeitig so viel Natronlauge zufliefsen, dafs stets eine schwach alkalische handen ist. Aus dem kalt gewordenen Reactions- rd durch Ansäuern mit Schwefelsäure die ent- ıre abgeschieden. *o-Acrylaldehydophenoxyessigsäure*, $H{-}CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[2]}$), bildet hellgelbe, durch- tchen vom Schmelzpunkte 153°. *m-Acrylaldehydo-* *äure*, $C_{11}H_{10}O_4 . H_2O$, krystallisirt in langen, gelblichen che bei 100° schmelzen und ihr Wasser verlieren. *ydophenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, ist ein aus heifsem utlich krystallisirender, gelblicher Niederschlag vom te 182°. Die drei isomeren Acrylaldehydophenoxy- eigen sowohl saure als aldehydische Eigenschaften. ine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung uciren ammoniakalische Silberlösung. Die Aldehydo- säuren condensiren sich ferner leicht unter Einflufs er Natronlauge mit Aceton. Derart entsteht *Phenoxy-*

essigsäure-o-vinylmethylketon, $C_6H_4(CH{=}CH\text{-}COCH_3)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$, das bei 108° schmilzt. Die *m-Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4$ krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 122°. Die *p-Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4$ ist ein bei 177 bis 178° schmelzender Körper. *Condensation mit Hydroxylamin.* Man läfst ein Gemisch äquivalenter Mengen von aldehydophenoxyessigsaurem Natron und salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wässeriger Lösung 24 Stunden stehen, säuert dann an und zieht das Product mit Aether aus. *o-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CH{=}NOH)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$, wird in schönen weifsen Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 138° erhalten. Sie ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, Ligroïn und Chloroform. *m-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_9H_9NO_4$, krystallisirt in undurchsichtigen, grofsen Spiefsen, die bei 145° schmelzen. *p-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_9H_9NO_4$, krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 168°. Mit Fehling'scher Lösung geben die drei Aldoximsäuren einen schmutziggrünen Niederschlag.

Derselbe[1]) hat ferner *Vanillinoxyessigsäure*, $C_6H_3(CHO)_{[4]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_2CO_2H)_{[1]}$, durch Zusammenschmelzen von Vanillin mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge (spec. Gewicht 1,3) dargestellt. Nach ¼ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des dabei verdunstenden Wassers ist die Einwirkung beendigt. Die aus heifsem Wasser in feinen gelblichweifsen Nadeln krystallisirende Säure schmilzt bei 188° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und warmem Wasser. Salzsaures Phenylhydrazin fällt aus ihrer wässerigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag, Natriumdisulfit eine weifse, schwer lösliche Doppelverbindung. Die Säure giebt mit Fuchsinschwefligsäure die Rothfärbung und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_5Ag$, fällt als weifser, beim Kochen mit Wasser sich bräunender Niederschlag aus. Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. Bei längerer Behandlung des Vanillins mit Kalilauge und Chloressigsäure erhält man

---

[1]) Ber. 1886, 3054.

oxyessigsäure (*o-Methoxy-phenoxyessigsäure-p-carbon-*
$(CO_2H)_{[4]}(OCH_3)_{[2]}(OCH_2-CO_2H)_{[1]}$. Die Säure
us warmem Wasser in weifsen, feinen, verzweigten
Schmelzpunkte 256° und ist in Aether, Chloroform,
Ligroïn löslich. Das grüne *Kupfersalz*, $C_{10}H_8O_6Cu$,
ieifsem Wasser unlöslich. Silbernitrat liefert einen
schwer löslichen Niederschlag.

artz[1]) berichtete über die Verbindungen der
one und *Ketonsäuren* mit der *Thioglycolsäure* und
Wasserfreie Thioglycolsäure und Aldehyde ver-
chon beim Stehen des Gemisches, schneller durch
n von trockenem Salzsäuregas oder Zusatz von etwas
kchlorid. Bei Anwendung von wasserhaltiger Thio-
rd die Reaction verzögert. Die allgemeine Formel
n Verbindungen, welche man als *Dithioaldehydessig-*
hnen kann, wird durch $R-CH=(SCH_2-CO_2H)_2$
Derart bereitete *Dithiobenzaldehydessigsäure* krystal-
eriger Lösung in farblosen Nadelaggregaten vom
123 bis 124°. *Dithiozimmtaldehydessigsäure* er-
ifsem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelz-
s 146°, *Dithiooxybenzaldehydessigsäure* in undeut-
llen. *Dithio-m-nitrobenzaldehydessigsäure* bildet
alle vom Schmelzpunkte 134 bis 135°, die *Dithio-*
lehydessigsäure glänzende, gelb gefärbte Blättchen
unkte 164 bis 165°. — *Dithioketonessigsäuren*,
$H_2CO_2H)_2$, entstehen beim Behandeln des Gemisches
nd Thioglycolsäure mit trockenem Zinkchlorid oder
Die so erhaltene *Dithioacetonessigsäure* krystallisirt
n in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkte
Dithioacetophenonessigsäure aus Aether in grofsen,
helförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 138 bis
nzophenonessigsäure schmilzt bei 163 bis 164° und
undeutliche Krystalle. Mischt man Brenztrauben-
glycolsäure, so scheiden sich Krystalle der *Thio-*

1931.

brenztraubensäureessigsäure, $(CH_3, CO_2H)=C=(OH, SCH_2$
aus, welche bei 109 bis 110° schmelzen. Die Säure zerfäl
Erwärmen mit Wasser wieder in ihre Componenten, beim
leiten von Salzsäuregas durch die flüssige Verbindung
Abspaltung von Wasser und Brenztraubensäure in *Dith*
traubensäureessigsäure, $(CH_3, CO_2H)=C=(SCH_2-CO_2H)_2$. I
läfst sich letztere Säure darstellen durch Einleiten von tro
Salzsäuregas in das Gemisch von Brenztraubensäure un
glycolsäure. Sie bildet farblose Krystallkrusten vom S
punkte 159 bis 160°. — Bei der Vereinigung von Aldehy
Thiacetsäure werden unter Wasseraustritt *Dithioacetyla*
$R-CH-(SCOCH_3)_2$, gebildet. Leitet man durch ein G
von Benzaldehyd und Thiacetsäure trockenes Salzsä
und krystallisirt die nach dem Erkalten erstarrte Ma
Aether um, so erhält man *Dithioacetylbenzaldehyd* in
Nadeln vom Schmelzpunkte 147 bis 148°. Die Ausbeute
10 Proc. von der theoretischen Menge. Durch Oxydati
Dithioaldehydessigsäuren mit verdünnter Kaliumperma
lösung (1:600) wurden die *Disulfone*, $R-CH=(SO_2CH_3)_2$, e
von denen das *Benzylidendimethylsulfon*, $C_6H_5-CH=(SO$
aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 162 b
krystallisirt. Die *m-Nitroverbindung* dieses Sulfons schm
181 bis 182°, die *Paraverbindung* bei 239 bis 240°.

Nach J. Plöchl[1]) geben die Nitroderivate des *Anil*
Chloressigsäure kaum Spuren der betreffenden *Nitroglycin*
aber mit *Monobromessigsäure* durch Erhitzen für sich o
wässeriger Lösung. *o-Mononitrophenylglycin* (*o-Mononitro*
essigsäure), $C_6H_4(NO_2)_{(1)}(NH-CH_2-COOH)_{(2)}$, wird am besten
stellt durch einstündiges Erhitzen etwa gleicher Theile o-Nitr
und Bromessigsäure auf 120 bis 130°, Ausziehen der Schme
verdünntem Ammoniak und Fällen mit einer Säure. De
Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus heifsem
derbe, dunkelrothe, prismatische Krystalle. Dieselben sch
bei 192 bis 193° unter Zersetzung, lösen sich wenig in

[1]) Ber. 1886, 6.

ıter in heifsem, in Alkohol und 50procentiger Essig- in Aether. Das o-Nitrophenylglycin besitzt aus- e Eigenschaften und bildet schön krystallisirende *Ammoniumsalz* bildet flache, glänzende, gelbrothe ird es mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn elwasserstoff gefällt und das Filtrat direct mit Soda so fällt das innere Anhydrid der Amidoverbindung, *drochinoxalin*, $C_6H_4=[-NH-CH_2-C(OH)=N-]$ oder $-CH_2-CO-NH-]$, in glänzenden, farblosen oder uen Nadeln vom Schmelzpunkte 93 bis 94° aus. thalten 1 Mol. Wasser, welches sie über Schwefel- en. Die wasserfreie Base schmilzt bei circa 130°. ltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, cohol, ziemlich in Aether, sehr wenig in Benzol, nd Petroleumäther. In Säuren wie Alkalien löst t unter Salzbildung, die Lösungen verändern sich bald unter Bräunung. In heifsen, kohlensauren sich die Base ebenfalls leicht, krystallisirt aber n wieder aus. Die *Kaliumverbindung* ist auch in r Kalilauge sehr leicht löslich, während die *Natrium-* rch Natronlauge in kleinen Blättchen ausgeschieden e verwandelt sich durch öfteres Umkrystallisiren und rung mit feuchter Luft in eine höher schmelzende, in nen krystallisirende Verbindung. — *o-Mononitrotolyl-* $NH-CH_2-COOH_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]})$, wird mittelst des uidins [1]) in derselben Weise wie obiges o-Nitrophenyl- ellt. Es ist letzterem in allen seinen Eigenschaften krystallisirt jedoch weniger gut und schmilzt bei 189 enso gleicht das durch Reduction erhaltene *Oxydi- xalin*, $C_9H_{10}N_2O$, in seinen Eigenschaften dem Oxy- alin, es schmilzt jedoch erst bei circa 265° und ist n von Hinsberg [2]) dargestellten Körper von gleicher ung und dem Schmelzpunkte 124° vielleicht *isomer*.

---

[1]) ; und Collin, JB. f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1885, 851 f. xytoluchinoxalin).

nitro-p-tolunitril, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, CN_{[4]})$, ein
schmelzende Verbindung, dargestellt, um aus
substituirte o-nitrite Benzylaminderivate und
Reduction den Cinnolin- resp. Chinoxalinkörpe
bindungen zu erhalten.

Nach B. Luedecke[4]) krystallisirt *Sar*
monosymmetrisch. $a : b : c = 1{,}0331 : 1 : 0$
$\beta = 75^0 27{,}4'$. Beobachtete Formen: $c = 0P(001$
$p = \infty P_2 (120)$, $0 = P (111)$. Winkel: $c :$
$m : m = 90^0 0'$; $m : 0 = 57^0 50'$.

H. Hussenot[5]) beschrieb einen zur Subli
säure dienenden *Apparat.*

R. Engel[6]) untersuchte die *Löslichkeit* d
sauren Ammoniumoxalats sowie von Gemischen be
gesättigte Lösung des neutralen Oxalats enthäl
Halbmolecüle in Milligrammen (= 2,215 g au
ihre Dichte ist 1,0105. Eine gesättigte Lösung d
läfst sich nicht herstellen, da es sich sehr merk
Salz und Quadrioxalat zersetzt, welches letzter
abscheidet. Die Lösung enthält demzufolg
(acidimetrisch bestimmbare) Säure als dem saure
Eine bei 0° durch 72stündiges Stehen zu
gelangte Lösung enthielt auf 4,1 Aeq. Ammon
freie Säure, welche letztere einem Gehalt v

ständig gesättigt erhaltene Lösung des neutralen
t steigenden Mengen von saurem Oxalat oder, was au'
rauskommt, Oxalsäure versetzt, so steigen Ammoniak-
freie Säure in geometrischer Progression und zwar jedes
nderen; die Curve des Phänomens wird durch die
og $y = log\ k + log\ x$ ausgedrückt, in welcher x die Aeq.
üle) freier Säure in je 10 ccm der Lösung, ausgedrückt
ammen, y ebenso die Aeq. Ammoniak, m die
2,74 und *log k* die Constante 1,517636 bezeichnet.
lieser Formel berechneten Zahlen, welche mit den
n gut übereinstimmen, zeigen, dafs bei dem in Rede
xperiment der Gehalt der Lösung an neutralem Oxalat
,54 Halbmolekül (s. oben) auf 2,38; der an saurem
yt von 0 bis 2,9 Mol., womit die Sättigung erreicht
it beiden Salzen gesättigte Lösung enthält also im
8 Aeq. Ammoniak und 2,9 Aeq. freie Säure. Diese
indert sich bei weiterem Zusatz von Oxalsäure nicht,
iberschüssiges neutrales Oxalat zugegen ist; fehlt
fällt der Ammoniakgehalt der Lösung plötzlich auf
ährend der an freier Säure auf 3,0 steigt, wie es
ie gesättigte Lösung des sauren Oxalats angegeben
Eine gesättigte Lösung von neutralem *Kaliumoxalat*
nach dem Vorangehenden zu erwarten, nur äufserst
s Kaliumoxalat auf: der Kaligehalt steigt von 14,1
eq., der Gehalt an freier Säure von 0 auf 0,4. Ebenso
esättigte Lösung von neutralem *Kaliumcarbonat* nur
Spuren des sauren Carbonates.

und A. Mente[1]) erhielten *Oxalimid*, $(CO)_2=NH$,
er Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig
Comenaminsäure[2]), sodann durch die Reaction von
orid auf *Oxaminsäure*. Die Oxaminsäure wurde
durch Erhitzen des sauren Ammoniumoxalates auf
häufigem Umrühren, Ausziehen der zähe gewordenen
wässerigem Ammoniak, Ueberführen in den schwer

86, 3228. — [2]) JB. f. 1883, 1104.

löslichen, oxaminsauren Baryt, sodann Ueberführen dieses Sal durch Ammonsulfat in das Ammonsalz und Zersetzung letzteren mit Salzsäure. Die Ausbeute beträgt 16 Proc der angewandten Oxalsäure. Werden nun 20 g Oxaminsäure 50 g Phosphorpenta- und 20 g Phosphoroxychlorid auf 80 bis erwärmt, die erhaltenen braunen, harzigen Massen in Eiswas eingetragen, dann auf 40° erwärmt, die gelösten harzigen St abfiltrirt und die Rückstände mit Wasser von 60° ausgezog so krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten Oxali heraus. Durch Lösen in sehr verdünnter, warmer Amm flüssigkeit, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren wird rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 3 Procent der Oxaminsä Das *Oxalimid* krystallisirt in schön ausgebildeten, glänzend farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifs Wasser leichter, in warmem verdünntem Ammoniak sehr lei löslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Oxa und Oxalsäure. Wird es mit concentrirtem wässerigem Ammon übergossen, so verwandelt es sich in Oxamid. Eine k gesättigte Lösung des Imids giebt, mit Sublimat versetzt, e krystallinische *Quecksilberverbindung* der Formel $(CO)_2N-Hg$

Ueber die Darstellung von *Oxalsäureäther* von E. Schatzk ist schon berichtet worden [2]).

R. Anschütz und F. Schönfeld [3]) berichten über *Alk oxalsäuren* und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid a *Alkyloxaläther*. Die Alkyloxalsäuren wurden auf analoge We wie die Aethyloxalsäure [4]) dargestellt. Die *n-Propyloxalsäu* $CH_3(CH_2)_2O_2C-CO_2H$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die unt 13 mm Druck bei 118 bis 119° siedet. Die *Isopropyloxalsäu* $(CH_3)_2CHO_2C-CO_2H$, ist ebenfalls flüssig und siedet unzers bei 111° (13 mm Druck). Die *Methyloxalsäure*, $CH_3O_2C-CO_2$ ist ein fester Körper, der schon bei Handwärme schmilzt u unzersetzt bei 108 bis 109° (12 mm) siedet. Da es nicht gela die Isobutyl- und Amyloxalsäure aus entwässerter Oxalsäure u

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 500. — [2]) JB. f. 1885, 1335. — [3]) Ber. 1[8] 1442. — [4]) JB. f. 1883, 1046.

nden Alkoholen darzustellen, so wurde versucht, mit Alkyloxalsäurechloride zu den Säuren zu gelangen. Phosphorchlorid und *Amyloxaläther* auf einander ein-tritt sehr wenig Salzsäure auf. Bei der Destillation nsproductes unter gewöhnlichem Druck geht viel ychlorid über, aber es läfst sich keine Bildung von nachweisen. Die Reaction verläuft also nach der $COOC_5H_{11})_2 + PCl_5 = C_5H_{11}O_2C{-}CCl_2OC_5H_{11} + POCl_3$. die nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck fractio- *Dichlorglycolsäure-Diamyläther*, $C_5H_{11}O_2C{-}CCl_2OC_5H_{11}$, rblose, bei 151 bis 152° (13,5 mm Druck) siedende lber. Die Trennung des letzteren Aethers vom Amyl- punkt 141° unter demselben Druck) läfst sich nur Fractioniren erreichen. Bei der Behandlung des Wasser nimmt der Gehalt an Chlor ab, offenbar bildung von Amyloxaläther. *n-Propyloxaläther* liefert en Reactionsverlaufe *Dichlorglycolsäure-Di-n-propyl-* $O_2C{-}CCl_2OC_3H_7$, eine wasserhelle Flüssigkeit, die 2 mm Druck) siedet. Der Propyloxaläther siedet lben Druck bei 99° und läfst sich auch hier die es Aethers vom gechlorten Aether nur schwierig

hütz[1]) fand, dafs auch der *Oxalsäure-Aethyläther* osphorchlorid so wie die oben erwähnten Propyl- und r verhält. Bei der Destillation geht *Dichlorglycol-läther*, $C_2H_5O_2C{-}CCl_2OC_2H_5$, als farblose, wie Oxaläther i 88 bis 89° (15 bis 16 mm Druck) siedende Flüssig- Erhitzt man den Aether am Rückflufskühler im unter gewöhnlichem Druck, so spaltet er bei 165 loräthyl ab und die zurückgebliebene Flüssigkeit als *Aethyloxalsäurechlorid* vom Siedepunkte 134 bis Entstehung des Säurechlorids veranschaulicht die $H_5OCl_2C{-}CO_2C_2H_5 = ClOC{-}CO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl$.

, 2158.

S. Baratajew[1]) hat die Reaction von *Allyljodid* mit [...] *jodid* und Zink auf *Oxalsäure-Aethyläther* untersucht. Ein [...] von 1 Mol. Oxalsäureester, 1 Mol. Allyljodid und 2 Mol. [...] jodid wurde tropfenweise auf feinkörniges Zink zuflief[...] lassen, dann zehn Stunden lang am Rückflufskühler e[...] das Reactionsproduct mit Wasser, sowie zur Auflösung d[...] oxydes mit Schwefelsäure versetzt und hierauf destilli[...] mit dem Destillat übergehende Oel wurde der fractionir[...] stillation unterworfen. Es enthielten die zwischen 170 b[...] übergehenden Antheile *Diäthyl-* und *Diallyloxalsäureest[...]* zwischen 186 bis 189° übergehende Antheil bestand aus [...] Gemisch der genannten Ester im molekularen Verhältni[...] entsteht demnach bei der Einwirkung von Allyl- und Aeth[...] mit Zink auf Oxalsäureester kein Allyläthyloxalsäureeste[...]

A. Renard[2]) hat bemerkenswerthe Mengen von *Propi[...]* neben Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in den [...] *ölen* aufgefunden, welche durch Destillation des Coloph[...] bei Rothglühhitze gewonnen werden. Nach Beschreibu[...] Abscheidung machte Er folgende Angaben über die Eigens[...] der Propionsäure. Siedepunkt 141,5 bis 142° (bei 755 mm); [...] (auf Wasser von 4° bezogen) bei 0° = 1,0089, bei 18° = [...] Sie bleibt bei — 50° flüssig. Durch Destillation einer min[...] 40procentigen wässerigen Lösung erhält man zunächs[...] 30procentige Säure vom Siedepunkte 99,5°, dann wass[...] Säure. Chlorcalcium scheidet die Säure aus der wäss[...] Lösung ab, jedoch enthält die Chlorcalciumlösung stets [...] Säure gelöst. Chlornatrium oder Natriumsulfat scheide[...] Säure nicht ab, aufser bei Gegenwart (selbst kleiner Menge[...] Buttersäure und Valeriansäure; ebenso wird sie durch Petr[...] oder Benzol der Salzlösung entzogen. Gleichzeitig vorh[...] Essigsäure wirkt der Abscheidung der Propionsäure entge[...]

W. G. Mixter[3]) beschrieb einige neue *saure Sal[...]* *Propion-* und *Buttersäure.* Das *saure propionsaure B[...]*

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 58; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.). — [2]) [...] rend. 103, 157. — [3]) Am. Chem. J. 8, 343.

. $C_3H_6O_2 . 3H_2O$, wird erhalten, wenn man eine Lösung
saurem Baryt mit einem grofsen Ueberschusse von
e versetzt und die Lösung einige Monate über
e stehen läfst. Auch aus den Mutterlaugen, von der
des neutralen Baryumpropionates herrührend, kann das
ieden werden. Das saure Salz giebt an trockener Luft
Propionsäure ab und geht in das neutrale Salz über;
nilzt bei 64°. Das *saure Strontiumsalz*, $[(C_3H_5O_2)_2Sr$
H_2O, wird bereitet durch Lösen von Strontiumoxyd
r Propionsäure, Hinzufügen einer gleich grofsen Menge
äure und Kochen der Lösung. Das Salz krystallisirt
nnen Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, Propion-
n. Das *saure Calciumsalz*, $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2 . C_3H_6O_2$
in langen Nadeln erhalten durch Verdunstung einer
he durch Zusatz einer beliebigen Menge von ver-
e zu einer gesättigten Lösung des neutralen Salzes
Das Salz giebt ebenfalls an der Luft Propionsäure
isobuttersaure Baryum, $(C_4H_7O_2)_2Ba . C_4H_8O_2$, wurde
drews erhalten, als Er isobuttersauren Baryt (20 g)
nen Menge Wasser löste, einen beliebigen Ueber-
obuttersäure hinzufügte und die Lösung so lange
is sie beim Abkühlen fest wurde.

r [1]) stellte *β-Monojodpropionsäure* auf folgende Weise
n wird in der üblichen Weise mit Salpetersäure
rhaltene Flüssigkeit eingedampft, der von Salpeter-
Syrup in Wasser gelöst und die Lösung genau
isches Gewicht 1,26 gebracht. Diese Lösung wird
eilen von 30 ccm auf einzelne Portionen von Jod-
he aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor be-
gegossen. Nach dem Verlauf der heftigen Reaction
lten, worauf der ganze Inhalt des Kolbens durch
grofser, fast farbloser Blättchen von β-Jodpropion-
Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser
alle rein.

—
3294.

Fr. Stolz[1]) setzte Seine Untersuchungen über *Jodpropargy säure*[2]) fort und stellte noch einige *halogensubstituirte Acrylsäur* dar. Kocht man Jodpropargylsäure mit einer ätherischen Lösun von überschüssigem Bromjod etwa eine Stunde lang, verdunst den Aether, entfärbt mit schwefliger Säure und krystallisirt au heifsem Wasser um, so erhält man *Monobromjodacrylsäure*, CHI =CJ–CO_2H, vom Schmelzpunkt 71°. Die Säure ist leicht lösli in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenst weniger leicht in Ligroïn. Um die Constitution der drei b kannten, verschiedenen Bromjodacrylsäuren festzustellen, wur die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff dargestel Säure vom Schmelzpunkt 96° in alkoholischer Lösung mit Bro silber gekocht und hierbei *α-β-Dibromacrylsäure* (Schmelzpu 85°) erhalten. Es kommt also der Säure vom Schmelzpunkt 9 die Constitution CHJ=CBr–CO_2H, der Säure von Hill[3]) d Constitution CJBr=CH–CO_2H zu. Chlorwasserstoff wirkt wed auf die freie Jodpropargylsäure noch auf deren Aethyläther ei wohl aber gelingt es, Chlor in die Säure einzuführen durch Additi von Chlorjod zu Propargylsäure. Eine ätherische Lösung de Propargylsäure wurde mit einem geringen Ueberschusse einer Lö sung von Chlorjod in Aether einige Stunden hindurch gekocht; da nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product liefert nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser strahlig-grup pirte, perlmutterglänzende Krystalle der *Monochlorjodacrylsäur* $C_3H_2ClJO_2$, vom Schmelzpunkt 72°. Die Säure ist in den üblich Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn. *Mo chlordijodacrylsäure*, $CHClJ_2O_2$, wurde durch einstündiges Koch einer ätherischen Lösung von Chlorjod mit in Aether gelöst Jodpropargylsäure in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 14 gewonnen. Die Säure färbt sich am Lichte rosa, löst sich leich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kalte Wasser und Ligroïn. *Monochlorbromjodacrylsäure*, C_3HClBrJ wird erhalten durch allmähliches Eintragen einer Lösung vo Jodpropargylsäure in Chloroform in eine solche von Chlorbro

---

[1]) Ber. 1886, 536. — [2]) JB. f. 1885, 1338. — [3]) JB. f. 1879, 667.

rm unter Abkühlung. Die Säure krystallisirt aus glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°, it in Alkohol und Aether, weniger leicht in Ligroïn Diese Säure ist nicht identisch mit der von Mabery [1]) dargestellten Chlorbromjodacrylsäure. Aus einer on *Propargylsäure* in rauchender Jodwasserstoffsäure h nach 20 Stunden *β-Monobromacrylsäure*, CHBr=CH farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 115° ab. Sie mit der von Wallach [2]) dargestellten Bromacrylsäure. tterlauge der Säure schieden sich nach einigen Tagen leln vom Schmelzpunkte 59° aus [3]). Wird Propargyl-oncentrirter Jodwasserstoffsäure übergossen, so erhält stündigem Stehen *Monojodacrylsäure*, $C_3H_3JO_2$, welche mkrystallisiren aus Wasser und Ligroïn grofse, vier-ien vom Schmelzpunkte 65° bildet. Versetzt man da-nit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Pro-mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, schüttelt nach die Lösung mit Aether aus und verdunstet, so hinter-*Jodacrylsäure*, welche, aus Wasser und Benzol um-Blättchen vom Schmelzpunkte 140° liefert. Diese Ligroïn schwerer löslich als die oben erwähnte, hter in Alkohol und Aether. Die Säure vom Schmelz-cheint physikalisch *isomer* mit der bei 140° schmelzen-zu sein, da eine aus Ligroïn umkrystallisirte Probe dann ebenfalls bei 140° schmolz.

Hill [4]) berichtigt die Angaben von Stolz [5]) dahin, zwei verschiedene *Dibromacrylsäuren* bekannt sind, lzpunkte zufällig bei derselben Temperatur, 85 bis

yer [6]) fand, dafs *Propargylsäure*, bei Luftabschlufs Sonnenlichte ausgesetzt, prismatische, über 300° Krystalle abscheidet. Derselbe Körper wurde erhalten,

---

82, 826. — [2]) JB. f. 1878, 688. — [3]) Vgl. Baudrowsky, . — [4]) Ber. 1886, 1396. — [5]) Siehe den vorigen Artikel. — 85.

als die Mutterlaugen von der Darstellung der Propargy welche neun Monate hindurch im Tages- und Sonnenlichte be waren, mit Aether ausgezogen wurden; er erwies sich nac Umkrystallisiren aus Wasser, worin er schwer löslich is *Trimesinsäure*. Der aus dem Silbersalze und Jodäthy gestellte *Triäthyläther* zeigte den Schmelzpunkt 132° un von dem Trimesinsäureäthyläther angegebenen Eigensc Die Polymerisation der Propargylsäure wird durch die Gle $3\,HC{\equiv}C{-}CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$ zum Ausdruck gebracht.

H. Meyer[1]) brachte eine Notiz über einige *Salze* der *säure*. Das *Baryumsalz*, $(C_3H_5O_3)_2Ba.4H_2O$, wird durch I der Gährungsmilchsäure mit überschüssigem Baryumcarbon Einengen des Filtrats erhalten. Nach längerem Stehen e die ganze Masse zu einer blumenkohlartigen Krystalldruse Krystalle bestehen aus dicht verfilzten Nadeln, welche be schmelzen und hierbei einen Theil des Wassers verlieren. das Salz über Schwefelsäure getrocknet, so verliert es Krystallwasser, sodann beim Erhitzen auf 100° im Vacuum 1 Mol. desselben. Das letzte Molekül läfst sich den Kry nicht entziehen. Die Krystalle sind hygroskopisch, lösc leicht in Glycerin und verdünntem Alkohol, sind aber unlös absolutem Alkohol und Aether. Das *Aluminiumsalz*, $(C_3H_5($ wird durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Aluminiumsulf Eindampfen des Filtrates in undeutlichen Krystallkrusten er Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen, mit etwas versetzten Lösung des Salzes krystallisirt es in wet artigen, abgestumpften, triklinen Octaëdern. Versetzt man Lösung von milchsaurer Thonerde mit Natronlauge bis zur tralen Reaction und dampft die Flüssigkeit ein, so scheide *milchsaures Natron-Aluminiumoxyd*, $Al_2(C_3H_5O_3)_3(C_3H_4($ $.5H_2O$ (oder $5^1/_2 H_2O$), in schönen, rechtwinkeligen Prismen Tafeln aus. Beim Trocknen auf 100° im Vacuum gieb Salz 4 Mol. Wasser ab.

G. Gerson[2]) beschrieb einige neue Abkömmlinge

---

[1]) Ber. 1886, 2454. — [2]) Ber. 1886, 2963. Vgl. auch Stephan, JB.: Säuren der aromatischen Säuren.

nsäure. Das Ausgangsmaterial für diese Verbin-
et das Kaliumsalz des *Cyanhydrins* der Brenztrauben-
$-C(OH)(CN)CO_2K$, welches durch Zufliefsen von
nsäure zu in Alkohol vertheiltem Cyankalium unter
em Kochen in Krystallen vom Schmelzpunkt 151°
rd. Durch Digestion dieses Kaliumsalzes mit Jodäthyl
cher Lösung wird *α-Cyan-α-oxypropionsäure-Aethyl-*
$C(CN)(OH)CO_2C_2H_5$, als Oel gewonnen. Wird die
Lösung des Aethers mit Anilin 24 Stunden lang
ärmt, so erhält man nach dem Verdunsten des Alko-
Würfeln von *α-Anilido-α-cyanpropionsäure-Aethyläther*,
$NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$. Der Aether ist in Wasser un-
Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei
krystallographische Bestimmung wurde von Oebbecke
System: rhombisch. $a : b : c = 0{,}79023 : 1 : 1{,}56366$.
$m = 38^0 19'$; $g : c = 57^0 24'$; $r : c = 63^0 3'$. Formen:
$\infty \bar{P} \infty$ (100), $\infty \check{P} \infty$ (010), $\check{P} \infty$ (011), $\bar{P} \infty$ (100).
ben beschriebene Aether mit concentrirter Schwefel-
r Lösung der Krystalle stehen gelassen, alsdann die
Vasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, so
Anilidoïsosuccinaminsäure-Aethyläther, $CH_3-C(CONH_2)$
$O_2C_2H_5$, aus, welcher, aus Benzol umkrystallisirt, in
en Nadeln vom Schmelzpunkte 86° erhalten wird. Er
slich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht
lzsäure, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.
e vereinigt er sich zu einem leicht löslichen Salze.
ther mit Natronlauge verseift, so tritt Kohlensäure-
in und es entsteht die *α-Anilidopropionsäure*, CH_3
$I_5)CO_2H$ [1]), in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkte
achtstündigem Digeriren des α-Cyan-α-oxypropion-
nit o-Toluidin scheiden sich rosettenförmig gruppirte
s *α-(o-Toluido-)α-cyanpropionsäure-Aethyläthers*, CH_3
$C_7H_7)CO_2C_2H_5$, ab. Er schmilzt bei 93° und ist un-
asser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem

82, 823.

Alkohol. Wird das Nitril durch 24 stündiges Stehen mit co centrirter Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich *o-Toluidoi succinaminsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CONH_2)(NHC_7H_7)CO_2C_2H$ aus. Er krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln, welc in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Dur Kochen des Aethers mit Kalilauge wird die *o-Toluidopropionsäu* $CH_3-CH(NHC_7H_7)CO_2H$ [1]), erhalten. Sie krystallisirt in feine weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 116°, welche sich leicht Wasser, Alkohol und Benzol lösen. *α-(p-Toluido-)α-cyanpropio säure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN, NHC_7H_7)CO_2H$, bildet sich erst na 72 stündigem Digeriren des α-Cyan-α-oxypropionsäureäthers m p-Toluidin bei 100°. Der neue Aether krystallisirt in schwa bräunlichen, glänzenden Flitterchen, schmilzt bei 80,5° und i schwer in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. — Wi der α-Cyan-α-oxypropionsäureäther mit Phenylhydrazin auf 6 erwärmt, so entsteht unter Wasserabspaltung *Phenylhydrazi brenztraubensäure-Aethyläther*. *α-(α-Naphtylamido-)α-cyanpropio säure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN, NHC_{10}H_7)CO_2C_2H_5$, wird beim B handeln des Oxy-α-cyanpropionsäureäthers mit der berechnet Menge α-Naphtylamins während 12 Stunden bei 80° erhalte Die Verbindung bildet feine, weifse Blättchen vom Schmelzpunk 143°, welche schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wass sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol sind. Durch Steh mit concentrirter Schwefelsäure geht der Aether in den *α-Nap tylamidoïsosuccinaminsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CONH_2, NHC_{10}H$ $CO_2C_2H_5$, über. Derselbe krystallisirt in langen, weifsen Nadel welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser mit gelber Far und grüner Fluorescenz leichter löslich, in Alkohol und Benzol leic löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. *α-(β-Naphtylamido α-cyanpropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN)(NHC_{10}H_7)CO_2C_2H$ scheidet sich nach 24 stündigem Kochen des obigen Nitrils m β-Naphtylamin in Rosetten aus, welche in Wasser und kalte Alkohol fast unlöslich, in heifsem Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 200°.

---

[1]) JB. f. 1882, 823.

ffmann[1]) untersuchte das Verhalten einiger *Amido-*
en *Brenztraubensäure.* Beim Erwärmen derselben mit
schwindet sie, jedoch konnte kein krystallisirtes Reac-
:t erhalten werden, ebensowenig, wenn die Reaction
ırt von Essigsäureanhydrid verlief. Bei der Behand-
renztraubensäure mit *Glycocoll* und Essigsäureanhydrid
Acetylglycocoll erhalten. Dagegen entstand beim Er-
n Brenztraubensäure (6 g) mit *hippursaurem Natrium*
Essigsäureanhydrid (25 g) auf dem Wasserbade (wäh-
bhaften Reaction steigt die Temperatur auf 108°) ein
oduct, welches, von den braun gefärbten Nebenproducten
rystallisiren aus heifsem Petroleumäther befreit, farb-
gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 157° darstellt.
Vasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether
ıure. Seine Formel ist $C_{12}H_9NO_4$, entstanden nach der
$_3H_4O_3 + C_9H_9NO_3 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$; es ist als ein
ner zweibasischen Säure aufzufassen, da es sich mit Basen
von der Formel $C_{12}H_9M_2O_5$ verbindet. Das *Baryum-*
:ht, aus Wasser umkrystallisirt, der Formel $C_{12}H_9NO_5Ba$
wird bei 120 bis 130° wasserfrei. Säuren scheiden
alzen sogleich das Anhydrid ab, die Verbindung
läfst sich nicht isoliren. Durch Erhitzen der Ver-
t Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure erhalten.

emann[2]) theilte eine eigenthümliche Reaction der
mit. Erwärmt man nämlich eine Lösung von Malon-
etanhydrid, so tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung
e Lösung färbt sich gelb, dann gelbroth und zeigt
üne Fluorescenz, die besonders bei Zusatz von Eis-
t. 1 mg Malonsäure, in der angegebenen Weise be-
gt noch starke Fluorescenz. Um die neue Verbindung
wurde ein Gemenge von 1 Thl. Malonsäure, 1 Thl.
at und 3 Thln. Acetanhydrid auf dem Wasserbade
s keine Kohlensäure mehr entwich, sodann die er-
ıng mit Alkohol verdünnt, filtrirt und das Product

———

86, 2554. — [2]) Ber. 1886, 2030.

übrigen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Aus nic
ter, wässeriger Lösung fällt Salzsäure die freie S
in braungelben Flocken. Kocht man die essigsau
Natriumverbindung kurze Zeit mit einer Lösung v
Phenylhydrazin, so entweicht Kohlensäure und a
Wasser zur erkalteten Lösung fällt die *Phenyl*
dung, $C_{22}H_{16}N_4O_4$, als gelbe bis orangerothe F
$C_{11}H_3O_8Na + 2\,C_6H_5NH{-}NH_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_4$
$+ CO_2 + 2\,H_2O + C_2H_3O_2Na$. Die durch Lös
und Fällen mit Wasser gereinigte Substanz schm
setzung bei 180°. Sie ist in Wasser und Aether
gegen in Alkohol, Eisessig, Aetz- und kohlens
Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure leicht lö
trirte Schwefelsäure liefert damit eine grüne Lösu
wie bei der salzsauren Lösung durch Wasser Fäll

E. Lang[1]) erhielt bei der Einwirkung von Z
Malonsäureäther den *Phloroglucintricarbonsäureät*
Zinkmethyl oder Zinkäthyl wirken schon bei gewöh
ratur unter Entwickelung von Methan resp. Ae
Malonsäureäther ein, wobei das Reactionsgemisch z
Brei erstarrt. Derselbe wurde zur Vollendung der R
Stunden hindurch im Rohre auf 100° erhitzt, der I
Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene, ba
Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunst

t ähnlich wie das Natrium nur Alkohol entziehend, ächst Zinkalkylmalonsäureester, $CH(ZnCH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, von welchem sich dann 3 Mol. condensiren. Bei der g von Zinkalkyl auf *Acetessigäther* erhält man nach gem Erhitzen auf 100° auch ein festes Product, wel- Eintragen in Salzsäure jedoch wieder *Acetessigäther*

Perkin jun.[1]) hat die Condensation von *Formaldehyd säureäther* studirt. Werden 30 g Malonsäureäther, 5 g dehyd (*Trioxymethylen*) und 45 g Essigsäureanhydrid lang auf 120 bis 140° erhitzt, dann der nach dem n von Essigsäure und Essigsäureanhydrid hinterblei- r 250° siedende Rückstand im Vacuum fractionirt, so den bei 240 bis 241° (100 mm Druck) siedenden *Propan- arbonsäureäther*, $(C_2H_5O_2C)_2CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$, farbloses, schwach riechendes Oel, welches im reinen ei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt flüchtig ist. Aether mit alkoholischem Kali verseift, das Kalium- hwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether aus- , so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers äure, welche dann so lange auf 200 bis 220° erhitzt die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Um liebene, bräunliche Oel zu reinigen, wurde es durch ınd Alkohol ätherificirt. Der erhaltene, bei 220 bis hende Aether erwies sich als *Glutarsäureäther*. Die vonnene *Glutarsäure* schmolz bei 96 bis 98°. Die entsteht also nach der Gleichung $(CO_2H)_2CH-CH_2$ $)_2 = (CH_2)_3=(CO_2H)_2 + 2CO_2$. Giebt man zur äthe- ung des Propantetracarbonsäureäthers Natriumäthylat nzu, so fällt die dicke, voluminöse *Natriumverbindung*, $)_8$, aus. Behandelt man die in Aether suspendirte bindung mit Brom (1 Mol.), versetzt das Ganze mit bt die ätherische Schicht ab, verdunstet den Aether t das zurückbleibende dicke Oel mit alkoholischem

---

886, 1053.

Kali, neutralisirt mit Salpetersäure, fällt durch Zusatz von Blei-acetat das Bleisalz der Säure aus und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Säure als farblosen Syrup, welcher sodann auf 180 bis 200° erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt war. Der Rückstand wurde durch Ueberführung in den Aethyläther und Verseifung desselben mittelst alkoholischem Kali gereinigt. Die so erhaltene, in Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 134° krystallisirende *Säure* zeigt in ihren Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit der *Trimethylendicarbonsäure* [1]). Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceïnreaction. Die Entstehung dieser Säure wird durch die Gleichung veranschaulicht: $(C_2H_5O_2C)_2CNa–CH_2–CNa(CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2\,NaBr + (C_2H_5O_2C)_2C–CH_2–C(CO_2C_2H_5)_2$. Letztere Verbindung (*Trimethylentetracarbonsäureäther*) wäre dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in die Trimethylendicarbonsäure übergeführt worden.

A. Bannow [2]) empfiehlt zur Darstellung *reiner Buttersäure* dieselbe in ihren Aethyläther überzuführen und aus der bei 120 bis 121° constant siedenden Fraction die Säure wieder abzuscheiden. Die so gereinigte Buttersäure hat den Siedepunkt 163 bis 164° bei 760,5 mm Druck.

Nach L. Henry [3]) wird *γ-Monojodbuttersäure* leicht erhalten durch Sättigen einer Lösung von γ-Oxybuttersäurelacton in dem gleichen Volum Wasser mit Jodwasserstoff. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Säure, $CH_2J–CH_2–CH_2COOH$, in farblosen Tafeln ab, die am Lichte gelb werden, bei 40 bis 41° schmelzen, sich wenig in Wasser, leicht in Holzgeist, Aether u. s. w. lösen. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur methylalkoholischen Lösung wird daraus *γ-Monojodbuttersäure-Methyläther*, $CH_2J–CH_2–CH_2–COOCH_3$, erhalten, eine farblose, bei 198 bis 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,666 bei 5° und angenehmem, nicht thränenreizendem Geruch. Ganz analog, wiewohl etwas weniger leicht, bildet sich *γ-Monobrombuttersäure*; man erhitzt zu ihrer Gewinnung die mit

---

[1]) JB. f. 1884, 1083. — [2]) Ber. 1886, 2552. — [3]) Compt. rend. 102, 368; bezüglich γ-Chlorbuttersäure vgl. Henry, JB. f. 1885, 724.

rstoff gesättigte Lösung des Lactons einige Zeit in zu-
nen Röhren auf dem Wasserbade. Sie krystallisirt in
len, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 32 bis 33°,
leichter löslich als die jodirte Säure, leicht in Aether,
hlenstoff etc. Ihr *Methyläther* siedet bei 186 bis 187°
mm) und hat bei 5° die Dichte 1,450; der *Aethyläther*
196 bis 197° (Druck 148 mm); er besitzt bei 5° die Dichte
m Schlusse wurden von Ihm die Schmelzpunkte der
rten Buttersäuren mit denen der β-substituirten Pro-
verglichen.

likoff[1]) hat Seine bisherigen Untersuchungen über
en[2]) in einer umfangreichen Abhandlung niedergelegt,
r Folgendes nachzutragen ist. *Derivate* der *Normal-
e.* Setzt man zur wässerigen Lösung von Crotonsäure
ge Säure, bis sich die farblose Lösung gelb färbt, so
-Monochlor-β-oxybuttersäure, $CH_3-CH(OH)-CHCl-CO_2H$,
lzpunkte 62 bis 63° gebildet. Wendet man aber einen
s von unterchloriger Säure an, so erhält man auch
, die Entstehung gummiartiger Salze bedingende Sub-
Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$, ist krystallinisch.
salz, $C_4H_6ClO_3Ag$, fällt als krystallinischer Nieder-
lcher beim Erwärmen mit Wasser sich unter Bildung
ilber zersetzt. Beim Erwärmen der α-Chloroxybutter-
30 procentiger Schwefelsäure scheidet sich *α-Monochlor-*
aus. Erwärmt man α-Chloroxybuttersäure mit bei
ter Salzsäure 30 bis 40 Stunden lang auf 100°, so
β-Dichlorbuttersäure vom Schmelzpunkte 69°. Dieselbe
n auch durch Erwärmen der α-Chlorcrotonsäure mit
erhalten werden. Ihr *Barymsalz*, $(C_4H_5Cl_2O_2)_2Ba$
ldet grofse, zugespitzte Prismen, welche ihr Wasser
lieren. Das *Zinksalz*, $(C_4H_5Cl_2O_2)_2Zn$, krystallisirt in
Blättern. Das *Silbersalz*, $C_4H_5Cl_2O_2Ag$, ist ein kry-
s, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, welches

Chem. 234, 197. — [2]) JB. f. 1882, 836; f. 1883, 1054; f. 1884,
, 1349.

sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Läfst man al holisches Kali auf *α-β*-Dichlorbuttersäure einwirken, so schei sich das Kaliumsalz der *α*-Chlorcrotonsäure aus: CH_3–CH –CHCl–CO_2H + 2 KOH = CH_3–CH=CCl–CO_2K + 2 H_2O + K Die aus *β*-Methylglycidsäure und gesättigter Salzsäure entstehen Chloroxybuttersäure vom Schmelzpunkte 85 bis 86° wird für *β-Monochlor-α-oxybuttersäure* gehalten: CH_3–C_2H_2O–CO_2H + H = CH_3–CHCl–CH(OH)–CO_2H. Ihr *Calciumsalz* krystallisirt nadelförmigen Prismen und zersetzt sich oberhalb 75°. Das *S bersalz* stellt eine krystallinische, in kaltem Wasser schwer l liche Masse vor, welche, mit Wasser erwärmt, sich zersetzt. — *β-Methylglycerinsäure* krystallisirt in langen Prismen, schm bei 80°, ist in Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich u mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihr *Silbersalz*, $C_4H_7O_4$ scheidet sich aus der heifsen Lösung in Körnchen ab. *Kaliumsalz*, $C_4H_7O_4K$, ist eine gummiartige, an der Luft zerfli liche Masse, welche in heifsem Alkohol leicht löslich ist. *Baryumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ba$, scheidet sich als klebrige Masse welche bei 120° schmilzt. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ca$, aus der wässerigen Lösung in Flocken gefällt. Die *β*-Meth glycerinsäure ist wahrscheinlich mit Kolbe's *Dioxybuttersä* erhalten aus Dibrombuttersäure und Wasser, identisch. — *Deri der Methacrylsäure.* Die aus Methacrylsäure und unterchlori Säure entstehende *Monochloroxyisobuttersäure*, CH_3–C(OH.CO_2 CH_2Cl, krystallisirt in langen Prismen, welche sich in al Verhältnissen in Wasser, Aether und Alkohol lösen. Ihr *Zi salz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$, stellt ein krystallinisches, in Wasser lei lösliches Pulver vor. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca.2H$ scheidet sich in sternförmig gruppirten Krystallen aus, wel ihr Wasser bei 80 bis 90° verlieren. *α-Methylglycidsäure* in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; ihr *Kali salz*, $(C_4H_5O_2K)_2.H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und v liert sein Krystallwasser bei 75°. Die *α*-Methylglycidsäure verbin sich mit Salzsäure unter bedeutender Wärmeentwickelung *Monochloroxyisobuttersäure*, welche identisch ist mit der aus unt chloriger Säure und Methacrylsäure entstehenden Säure (s. obe

alzen der *α-Methylglycerinsäure* wurden folgende dar-
as *Kaliumsalz*, $(C_4H_7O_4K)_2 . H_2O$, krystallisirt in dünnen
elche sich in Wasser und heifsem Alkohol leicht lösen
asser bei 90° verlieren. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ca$,
Alkohol aus wässeriger Lösung in weifsen, amorphen
iedergeschlagen. Das *Silbersalz* zersetzt sich sehr
ivate der Tiglinsäure. Die Addition der unterchlorigen
Tiglinsäure geht energisch vor sich und führt zur Bil-
vei isomeren *Monochloroxyvaleriansäuren*, welche mittelst
alze getrennt wurden. Das leicht lösliche *Zinksalz*,
$_2$Zn, eine gummiartige Masse, welche sich bei 75°
ebt die Chloroxyvaleriansäure (*α-Methyl-α-chlor-β-oxy-*
, $C_5H_9ClO_3$, vom Schmelzpunkte 115°. Die Säure kry-
grofsen durchsichtigen Prismen und ist in Wasser,
l Aether leicht löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$,
ryumsalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba$, sind gummiartig. Die aus
löslichen, in langen, aus Prismen bestehenden Fäden
nden *Zinksalze*, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, abgeschiedene *Chlor-*
äure (*α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure*), $C_5H_9ClO_3$,
lzpunkte 75° erstarrt zu langen, nadelförmigen Kry-
lche in allen Verhältnissen in Wasser, Aether sowie
ich sind, und deren *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$, in
nzenden Prismen krystallisirt. Wird ein Gemisch der
roxyvaleriansäuren oder jede für sich allein mit
m Kali zersetzt, so erhält man *α-β-Dimethylglycid-*
iglinsäure), $C_5H_8O_3$. — $CH_3-CHCl-C(OH)CH_3-CO_2H$
$= CH_3-CH-(-O-)-C(CH_3)-CO_2K + 2H_2O + KCl$
$H(OH)-CCl(CH_3)CO_2H + 2KOH = CH_3-CH-(-O-)$
$)_2K + 2H_2O + KCl$. Die Säure krystallisirt in bieg-
englänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 62° und ist
Aether und Alkohol leicht löslich. Das *Kaliumsalz*,
$. H_2O$, scheidet sich aus heifsem Alkohol in perl-
enden Blättchen aus, welche ihr Wasser bei 80 bis
en. Es ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht
s *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$, krystallisirt aus heifsem
ikroskopischen, rhombischen Blättchen. Das *Calcium-*

salz, $(C_5H_7O_3)_2Ca$, und das *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ba$, werd[...] aus der wässerigen Lösung durch Aetheralkohol in Flocken g[...] fällt. Wird das Kaliumsalz (1 Mol.) mit Wasser (160 Mol.) [...] Stunden hindurch auf 96° erwärmt, so geht es in das *Kaliumsal[z]*, $C_5H_9O_4K$, der entsprechenden Glycerinsäure über. Dasselbe kry[...]stallisirt in kleinen, in Wasser und heifsem Alkohol leicht lö[s]lichen Prismen. Die *α-β-Dimethylglycerinsäure*, $CH_3-CH(OH)$ $-C(OH, CH_3)-CO_2H$, wird durch Erwärmen einer wässerige[n] Lösung von α-β-Dimethylglycidsäure auf 100° während mehrere[r] Stunden in grofsen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkte 107° erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_5H_9O_4Ag$, scheidet sich aus seiner wässe[...]rigen Lösung durch Aetheralkohol als gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Die α-β-Di[...]methylglycidsäure vereinigt sich leicht mit Salzsäure zu *α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure*, $CH_3-CHCl-C(OH, CH_3)-CO_2H$, vom Schmelzpunkte 75° (S. 1327).

A. Isbert[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *Acetessig[...]äthers* und einiger seiner Abkömmlinge. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem, wie alkoholhaltigem Natriumäthylat auf Acet[...]essigäther[2]) werden als Producte Essigäther, Alkohol und kohlen[...]saures Natron und das Natriumsalz einer braunen, harzige[n] Säure erhalten. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natrium[...]äthylat und absolutem Methyl- oder Propylalkohol entsteht, wi[e] auch schon Israel[3]) gefunden, in gröfster Menge der Essigäthe[r] des im Ueberschusse neben dem Alkoholat vorhandenen Alkohol[s]. Läfst man absoluten Alkohol, Aethyl- oder Propylalkohol, b[ei] Gegenwart geringer Mengen von Natriumalkoholaten auf Acet[...]essigäther bei 180° einwirken, so wird der Acetessigäther voll[...]kommen zersetzt; es entsteht der Hauptsache nach der Essigsäure[...]äther des überschüssig angewandten Alkohols. Das oben erwähnt[e] Natriumsalz einer harzigen, braunen Säure wurde durch Schwefel[...]säure zersetzt und die *Resacetsäure*, $C_{18}H_{22}O_5$, aus der saure[n] Lösung durch Aether ausgeschüttelt. Diese Säure stellt [...]

---

[1]) Ann. Chem. 234, 160. — [2]) JB. f. 1877, 686. — [3]) Ann. Chem. 231, 19[...]

Zustande ein bei gewöhnlicher Temperatur festes,
ines, in Wasser unlösliches Harz vor, welches bei 100°
wird. Sie entsteht aus Acetessigäther nach der Glei-
$_6H_{10}O_3$ — $4\,H_2O$ = $C_{18}H_{22}O_5$. Das *Natriumsalz*,
a, ist eine dunkelbraune, amorphe, in Wasser mit
rbe leicht lösliche Masse. Das *Kaliumsalz* und *Ammo-*
eigen gleiches Verhalten. Die Säure entsteht auch bei
llung des Acetessigäthers. — Die Einwirkung von con-
wässerigem Ammoniak auf *Aethylacetessigäther* geht in
vor sich, dafs die eine Hälfte des Esters in das in
liche, die andere Hälfte in das unlösliche Amid ver-
rd. Das lösliche *Amid*, $C_6H_{11}NO_2$, krystallisirt in nadel-
rystallen vom Schmelzpunkte 90°. Wird dasselbe auf
, so entweicht Kohlensäure und es destillirt *Diäthyl-*
, während im Rückstande Ammoniumcarbonat und
setzungsproducte sich vorfinden. Das Amid liefert auch
n mit Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 200°
e und Diäthylketon. Beim Erhitzen auf 240° ergab
Zersetzungsproduct Ammoniumcarbonat, indem das
scheinlich sich in Kohlensäure und Aethan spaltet.
tziehende Mittel, wie Chlorwasserstoff, wasserfreies
n, Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid, Zink-
ronkalk, zerlegen das Amid ebenfalls in Diäthylketon,
und Ammoniak. Wird es mit Kalihydrat auf 100°
rfällt es in Ammoniak, Diäthylketon und in fast gleiche
igsäure und Buttersäure. Diese Zersetzung macht
utionsformel $CH_3{-}C(OC_2H_5){=}CH{-}CONH_2$ wahrschein-
Vird Phosphorpentachlorid (270 g) zu kleinen Antheilen
tessigäther (100 g) eingetragen, die Mischung gekocht,
violetten Lösung Phosphortri- und -oxychlorid ab-
d das erhaltene braune Oel mit Wasserdämpfen über-
o erhält man als Destillat ein Oel (*A*) und eine
ne Säure. Dieselben wurden durch Schütteln des
mit Natriumcarbonat und Abblasen mit Wasser-
einander getrennt. Die Säure ist *Aethylmonochlor-*
re (*Aethylmonochlorcrotonsäure*), $C_6H_9ClO_2$. Sie kry-

stallisirt in schönen farblosen Nadeln, schmilzt bei 49,5°, siedet bei 215° und ist in 300 Thln. Wasser von 12° löslich. Das *Natriumsalz*, $C_6H_8ClO_2Na$, ist eine an der Luft zerfliefsliche, undeutlich krystallinische Masse. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_8ClO_2)_2Ba$, stellt eine weifse, amorphe Masse, das *Calciumsalz*, $(C_6H_8ClO_2)_2Ca . 2H_2O$, farblose, concentrisch gruppirte Prismen vor. Das *Silbersalz*, $C_6H_8ClO_2Ag$, ist ein weifser, am Lichte sich dunkel färbender Niederschlag. Der *Aethyläther* siedet bei 184 bis 185°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Aus dem Oele (*A*) läfst sich durch fractionirte Destillation *Monochloräthylacetessigäther*, $C_8H_{13}ClO_3$, eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0523 bei 15° und Siedepunkt 192,5° (corr.), sowie *Dichloräthylacetessigäther*, $C_8H_{12}Cl_2O_3$, eine ebenfalls farblose Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,183 bei 15° und Siedepunkt 220 bis 225°, isoliren. — Die Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Methylacetessigäther* verläuft in derselben Weise wie beim Aethyläther. Man erhält zuerst ein Oel, dann später eine krystallinische Säure, welche sich als *Methylchlorcrotonsäure* erwies. Aus dem öligen Producte konnte durch wiederholte Rectification *Monochlor-* und *Dichlormethylacetessigäther* erhalten werden. Ersterer stellt eine farblose Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruche vor, besitzt das spec. Gewicht 1,093 bei 15° und siedet bei 179 bis 181°; letzterer ist eine der Monochlorverbindung ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,225 bei 15° und Siedepunkt 210 bis 220°. Das ölige Product ist also nicht, wie Rücker[1]) angiebt, Methylchlorquartenylsäureäther. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloräthylacetessigäther wurde *Aethoxyläthylacetessigäther*, $C_{10}H_{18}O_4$, eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,957 bei 22° und Siedepunkt 210,1° (corr.), bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf Monochlormethylacetessigäther *Aethoxylmethylacetessigäther*, $C_9H_{16}O_4$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 190 bis 195° siedet, das spec. Gewicht 0,976 bei 22° besitzt und in Alkohol und Aether löslich ist, erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 120° werden die beiden Aethoxylalk

---

[1]) JB. f. 1880, 810.

er zersetzt. Die Aethylverbindung liefert *Aethoxyl-* $CH_2(OC_2H_5)$–CO–$CH_2C_2H_5$, eine farblose, bei 112 edende Flüssigkeit, die Methylverbindung *Aethoxyl-*, $CH_2(OC_2H_5)$–CO–CH_2CH_3. Dasselbe besitzt einen Geruch, ist leichter als Wasser und hat den Siede-bis 105°.

ırad und M. Guthzeit[1]) studirten die Einwirkung oxychlorid auf *Kupferacetessigäther.* Letzterer kann m Grofsen dargestellt werden, wenn man eine stark ässerige Lösung von Kupferacetat oder Kupfersulfat ischung gleicher Volumina Acetessigester und Wein-zt und mit einer titrirten Ammonflüssigkeit neu-n erhält dann 90 Proc. der theoretischen Menge an sigester, welcher in 10 Thln. kochendem Benzol Wird trockener Kupferacetessigester (32 g) mit g) übergossen und hierzu tropfenweise unter Ab-l Umschütteln die berechnete Menge von in Benzol hlenoxychlorid gebracht, die Reactionsmasse nach m Stehen mit warmem Wasser geschüttelt, die t abgehoben und das Benzol abdestillirt, so hinter-ehydroverbindung des *Carbonyldiacetessigäthers* der -$C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO$, oder des *Diacetyl-nsäureäthers* als krystallinische Masse. Die Aus-ter beträgt 40 Proc. der theoretischen Menge; der-t bei 79 bis 80°, ist in Essigsäure, concentrirter l Salzsäure, ferner in Benzol und viel Aether leicht, hr wenig löslich. Wird eine alkoholische Lösung roverbindung mit einem starken Ueberschufs von Ammonflüssigkeit versetzt, so scheiden sich nach Tagen farblose, glänzende, prismatische Krystalle *yridondicarbonsäureäther* (*Lutidondicarbonsäureäther*) nsetzung $NH=[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO$ aus. zt bei 221°, löst sich sehr wenig in heifsem Wasser, tem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol,

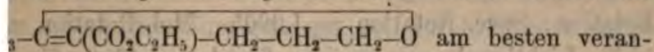
, 19.

schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in he
Alkohol. Die Ausbeute beträgt 95 Proc. der ange
verbindung. — *Phenyldimethylpyridondicarbonsäu*
wird durch Kochen der Lösung von Anilin u
verbindung in Eisessig und Fällen der Lösung mi
Der Ester schmilzt bei 170 bis 171°, ist schwer
Wasser, leicht löslich in Alkohol, siedendem
centrirten Säuren. Das *Platindoppelsalz*, ($C_{19}H$
ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei

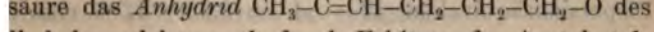
W. H. Perkin jun.[1]) fand, dafs der durch d
Trimethylenbromid auf *Natriumacetessigäther* e
tetramethylencarbonsäureäther[2]) zufolge seiner phy
schaften[3]) wie seines Verhaltens gegen Phenylhyd
er sich nicht verbindet, kein Tetramethylenderiv
dafs dagegen der *Acetyltrimethylencarbonsäureät*
Constitution eines Trimethylenderivates besit
Aether verbindet sich leicht mit Phenylhydraz
austritt zu einem nicht krystallisirenden Oele.

Derselbe[5]) hat hierauf die Einwirkung
bromid auf *Acetessigäther*, *Benzoylessigäther*
bonsäureäther näher studirt. Die aus dem Ac
carbonsäureäther (s. oben) durch Verseifung
$C_7H_{10}O_3$, liefert beim Kochen mit Wasser
Acetobutylalkohol und ist also nichts Anderes

des *Acetyltetramethylencarbonsäureäthers* durch die



$_3$–C=C($CO_2C_2H_5$)–CH_2–CH_2–CH_2–O am besten veran-
Destillirt man die Säure, so bildet sich unter Abspaltung



säure das *Anhydrid* CH_3–C=CH–CH_2–CH_2–CH_2–O des
lkohols, welches auch durch Erhitzen des Acetobutyl-
ter Wasserabgabe entsteht. Der Acetyltetramethylen-
äther löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure
d die Lösung liefert beim Stehen, indem Kohlensäure
-*Monobrombutylmethylketon*, CH_3CO–$(CH_2)_3$–CH_2Br. Die
yltetramethylencarbonsäure [1]) genannte *Säure*, $C_{12}H_{12}O_3$,
leiche Verhalten gegen Bromwasserstoff, und hierbei
Monobrombutylphenylketon, C_6H_5CO–$(CH_2)_3$–CH_2Br; vom
kt 61°. Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses
n krystallisirenden Ketons aus Benzoyltetramethylen
asserstoff. — Läfst man Trimethylenbromid auf die
rbindung CO=($CHNa$–$CO_2C_2H_5$)$_2$ des *Acetondicarbon*-
einwirken, so verläuft die Reaction ganz ebenso, wie
ssigäther. Das Hauptproduct ist ein farbloses, bei
° (150 mm Druck) siedendes Oel, welches bei der
inen schön krystallisirenden, bei 114° schmelzenden
$C_{10}H_{14}O_5$, und schliefslich die *Dicarbonsäure*, (CO_2H)
(CO_2H)–$(CH_2)_3$–O, vom Schmelzpunkt 185 bis 190°
Säureäther liefert bei der Destillation ein Oel, das
oducte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf
er identisch zu sein scheint. Beim Kochen der
re mit Wasser erhält man dieselben Spaltungs-
cetobutylalkohol und Kohlensäure, wie bei der Säure
gäther.

sikalische und chemische Untersuchung des *Acetyl*-
rbonsäureäthers [1]), welche es wahrscheinlich erscheinen
ler Aether ein Trimethylenderivat sei, wurde von
in jun. und P. C. Freer [2]) mitgetheilt. Die physika-
uchung, von W. H. Perkin sen. und J. H. Gladstone

383, 1016. — [2]) Ber. 1886, 2561.

nuten lang stehen und giefst dann in Eiswasser
ω-Monobromäthylacetessigäther, $CH_3CO-CH(CO_2C$
als schweres, nicht destillirbares Oel ab. Durch
Aethers mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wahrs
acetessigäther. Kocht man ein Gemisch von
acetessigäther, 5 g concentrirter Salzsäure und 2
zwei Stunden am Rückflufskühler, sättigt die
festem kohlensaurem Kali und zieht dieselbe mi
erhält man nach dem Abdestilliren des letzte
alkohol, $CH_3CO-(CH_2)_2-CH_2OH$. Der Alkohol ist
er reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt
Phenylhydrazin eine Hydrazinverbindung und
hitzen unter Abspaltung von Wasser ein leich
Reducirt man den Acetopropylalkohol mit Nat
wässeriger Lösung bei gelinder Wärme und z
Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach
des Aethers *γ-Pentylenglycol*, $CH_3-CH(OH)-(C$
bildet ein farbloses, sehr dickes Oel, welches
220° siedet und in Wasser sehr leicht löslich i
das Glycol einige Zeit über seinen Siedepunkt,
50- bis 60 procentiger Schwefelsäure auf d
so erfolgt Wasserabspaltung unter Bildung

$CH_3-\overline{CH-(CH_2)_3-O}$, eines ätherisch riechenden
siedenden Oeles. Mischt man Pentylenglycol

pp[1]) theilte in einer Notiz zu vorstehend besprochener ıg mit, dafs es Ihm gelungen sei, durch Einwirkung von ıem Ammoniak auf *Monobrombutylmethylketon* ein *Tetra-in*, durch Einwirkung auf *ω-Monobrompropylmethylketon* echendes Pyrrolderivat zu erhalten.

. James[2]) beschrieb die Einwirkung von Phosphor-id auf *Diäthylacetessigäther*. 100 g des Aethers (1 Mol.) punkte 205 bis 215° wurden mit 225 g Phosphorchlorid Rückflufskühler fünf Stunden lang erhitzt, das Phosphor-Phosphortrichlorid abdestillirt, der Rückstand in kaltes gossen, hierauf derselbe im Wasserdampfstrome über-und das übergehende Oel in drei gleich grofsen Frac-gefangen. Die Fraction (I) enthielt *Diäthylchloracet-* $CH_2Cl-CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, eine farblose, in Wasser Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 220° und spec. ,063 bei 15°. Die Fraction (II) bestand aus *Aethyl-säureäther*, $CH_3CCl{=}C(C_2H_5)CO_2C_2H_5$. Die Fraction (III), *ldichloracetessigäther*, $CHCl_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, ist h gelblich gefärbtes Oel von angenehmem Geruch und cht 1,55 bei 15°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich und Aether. Läfst man Natriummethylat auf Diäthyl-ssigäther unter Abkühlung einwirken, erwärmt dann ionsproduct drei Stunden auf 100° im Rohre und so geht zuerst Methylalkohol, dann über 80° ein Oel hes zwei Verbindungen enthält. Der zwischen 185 bergehende Antheil stellt *Methoxydiäthylacetessigäther*, $CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, vor, ein angenehm riechendes, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether misch-Der zwischen 130 bis 132° siedende Antheil besteht aus *thyläthylaceton* (*Methoxymethylbutylketon*), $CH_2(OCH_3)$ CH_3, C_2H_5). Dasselbe ist eine bewegliche, farblose vom spec. Gewicht 0,855 bei 20° und von angenehmem s ist löslich in Alkohol und Aether und geht mit ulfit keine Verbindung ein. Bei der Einwirkung von

---

886, 2843. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 50.

Natriummethylat auf Diäthyldichloracetessigäther erhält m bei 190 bis 200° übergehend, *Dimethoxydiäthylacetessigät* $CH(OCH_3)_2CO{-}C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, als eine angenehm riechen farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 195° un theilweiser Zersetzung siedet, und, bei 134 bis 135° überdestillir *Dimethoxydiäthylaceton*, $CH(OCH_3)_2{-}CO{-}CH(C_2H_5)_2$, eine farbl bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepun 134° und spec. Gewicht 0,886 bei 15°; es ist unlöslich in Was aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Se Bildung wird durch die Gleichungen $CHCl_2CO{-}C(C_2H_5)_2CO_2C$ $+ 2CH_3ONa = CH(OCH_3)_2CO{-}C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5 + 2NaCl$ u $CH(OCH_3)_2CO{-}C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5 + H_2O = CH(OCH_3)_2{-}$ $-CH(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_2H_5OH$ ausgedrückt. Die Ausbeute den Ketonen ist keine gute, da der übergehende Methylalko noch viel von den Ketonen gelöst enthält, welche durch fr tionirte Destillation nicht getrennt werden können. Setzt m aber zum überdestillirten Methylalkohol gepulvertes Chlorcalci hinzu und zieht den entstandenen Brei mit Aether aus, so erh man nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung noch ei beträchtliche Menge an Keton. — Erhitzt man den *Diäthyla essigäther* mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 120 b 130°, so tritt keine Reaction ein; bei 190 bis 200° wird d Aether jedoch zersetzt unter Bildung von Ammoniumcarbo und Diäthylketon (Siedepunkt 135 bis 137°).

Von L. Knorr's [1]) synthetischen Versuchen mit dem *A essigäther* [2]) sind die wesentlichen Resultate bereits mitgethei Die früher als β-Phenylamido-α-crotonsäure angesehene *Anila essigsäure*, $CH_3{-}C(NHC_6H_5){=}CH{-}CO_2H$, wird jetzt als *Ani* der *Acetessigsäure*, $CH_3CO{-}CH_2CONHC_6H_5$, aufgefafst. Es schmi bei 85° und zersetzt sich bei der Destillation in symmetrischen D phenylharnstoff. Sein *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{10}NO_2)_2Cu_3O_2$, fällt als grün Niederschlag aus. Mit Brom liefert es *Monobromacetessigsäu anilid*, $C_{10}H_{10}NO_2Br$. Werden 2 Thle. Anilid in 120 Thln. Schwe säure (1 : 20) vertheilt und 1 Thl. Natriumnitrit zugefügt, od

---

[1]) Ann. Chem. 236, 69. — [2]) JB. f. 1883, 1325; f. 1884, 1373; f. 1885, 8

das Anilid in Natronlauge und läfst in die Lösung
rit einfliefsen, so erhält man *Isonitrosoacetessigsäure-*
$_3$CO–C=(NOH)CONHC$_6$H$_5$, in Prismen vom Schmelz-
bis 100°, welche in Alkohol, Eisessig und Aether leicht,
sehr schwer löslich sind. Bei der Reduction der
erbindung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht eine
unlösliche *Verbindung*, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, welche bei 212 bis
zt. Wird Isonitrosoacetessiganilid gemeinschaftlich mit
oder Anilid der Acetessigsäure reducirt, so gewinnt
abkömmlinge. Durch Wasser entziehende Mittel ver-
h das Acetessigsäureanilid in *Oxylepidin* (*γ-Methyl-*
C_6H_4=[–C(CH$_3$)=CH–C(OH)=N–] (früher γ-Oxy-
enannt). Dasselbe schmilzt bei 222°, destillirt bei
Druck) ohne Zersetzung und löst sich sehr schwer
Vasser, nur spurenweise in Aether, Chloroform, Benzol
, leicht in heifsem Alkohol. Bei der Behandlung des
mit Bromwasser oder durch Condensation des Brom-
reanilids mittelst concentrirter Schwefelsäure entsteht
ylepidin, C_6H_4=[–C(CH$_3$)=CBr–C(OH)=N–] (früher
oxychinolin). Wird Oxylepidin mit Zinkstaub destillirt,
pidin über, welches zu Cinchoninsäure oxydirt werden
phorchlorid verwandelt das Oxylepidin in *Monochlor-*
$_4$=[–C(CH$_3$)=CH–CCl=N–], welches durch Jodwasser-
Lepidin, durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in
übergeht. Bei der Einwirkung von Natriummethylat
thyl auf Oxylepidin entstehen zwei isomere Ver-
$C_{11}H_{11}NO_2$. Die eine, das *Methoxylepidin*, C_6H_4
CH–C(OCH$_3$)=N–], wird auch aus Chlorlepidin und
ylat als ein bei 275 bis 276° (corr.) siedendes, mit
fen flüchtiges Oel erhalten. Die andere Base, das
n (*Dimethylpseudocarbostyril*), C_6H_4=[–C(CH$_3$)=CH
–], bildet sich aufser auf dem angegebenen Wege auch
Condensation von *Methylanilin* mit *Acetessigäther* und
ei der Erhitzung des *Methoxylepidins* im Rohr auf
. Es schmilzt bei 130 bis 132°, destillirt bei 290°
ıck), ist schwer in Aether und Wasser, leicht in

erstarrt und dann bei 51° schmilzt. Sein *Chlorop*
.HCl)$_2$.PtCl$_4$, krystallisirt in kugelförmig grupp

Derselbe[1]) hat ferner aus dem *Acetessig*
bernsteinsäureester eine Reihe neuer *Pyrrol*
Wird eine Lösung von 12 Thln. salzsaurem H
24 Thln. Natriumacetat zu einer Lösung von
bernsteinsäureester in Eisessig gefügt, das G
Sieden erhitzt, dann das Rohproduct aus Weinge
so erhält man *(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,*
Aethyläther, $C_{12}H_{17}NO_5$ [2]). Der Ester ist leicht i
und verdünnten Alkalien, nicht löslich in Säure
98 bis 100°. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{16}NO_5K$, fällt
alkoholischer Lösungen des Aethers und Kaliumä
zufügen von etwas Aether als weifser Niederschla
den Ester mit überschüssigem, alkoholischem K
Probe auf Wasserzusatz keine Esterabscheidung
krystallisirt nach dem Uebersättigen der Lösun
Oxydimethylpyrroldicarbonestersäure, $C_{10}H_{13}NO_5$,
zweigten Nadeln aus. Aus Alkohol wird sie in
vom Schmelzpunkte 185° erhalten. Wird die Lös
säureesters mit überschüssiger Natronlauge
gekocht, so scheidet sich nach dem Ansäuern a
(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure, C
Nädelchen vom Schmelzpunkt 138° aus. Die

Alkohol, schwer in Wasser. *Oxydimethylpyrrolcarbon-*, $C_9H_{13}NO_3$, wird aus der Dicarbonestersäure durch Er- 190° erhalten: $C_{10}H_{13}NO_5 = CO_2 + C_9H_{13}NO_3$. Auch die onsäure verliert beim Erhitzen auf 140° 1 Mol. Kohlen- geht in *(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol*, C_6H_9NO, ein dick- Oel, über. In Wasser und Säuren ist dasselbe schwer, n Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. t ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling- ng beim Kochen. — L. Knorr und A. Franzen[1]) er- rner beim Erhitzen der Trimethylpyrroldicarbonsäure is 260° *(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol*, $C_7H_{11}N$, ein farbloses, orr.) siedendes Oel, welches in Alkohol, Aether, Chloro- Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Das *enyldimethylpyrrol*, $C_{12}H_{13}N$, wurde durch Destillation arbonsäure dargestellt und gleicht in seinen Eigen- em Trimethylpyrrol. Es schmilzt bei 51 bis 52° und ei 252° (corr.) *(1)-β-Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol*, bildet sich beim Erhitzen seiner Dicarbonsäure über hmilzt bei 71° und siedet bei 341° (corr.). Der *(1)-α- 5)-dimethylpyrrol-(2, 4)-dicarbonsäureäther*, $C_{22}H_{23}NO_4$, hmelzpunkt 91 bis 92°. Von den Salzen der *α-Naph- pyrroldicarbonsäure*, $C_{18}H_{15}NO_4$, welche sich bei 244° rde das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{18}H_{13}NO_4K_2$, das *neu- umsalz*, $C_{18}H_{13}NO_4Ba$, und das *saure Silbersalz*, Ag, dargestellt. *(1)-α-Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol*, hmilzt bei 123°, siedet bei 310 bis 315° (corr.) und slich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in urch Verseifung des *Methylphenyl-(1)-amido-(2, 5)-di- l-(3,4)-dicarbonsäureäthers*, welcher durch Erhitzen Mengen von Methylphenylhydrazin und Diacet- reester in Eisessiglösung erhalten wird, gewinnt man *icarbonsäure*, $C_{15}H_{16}N_2O_4$, in prismatischen Nadeln. rfällt sie in Kohlensäure und *Methylphenyl-(1)-amido- ylpyrrol*, $C_{13}H_{16}N_2$, ein farbloses Oel, welches bei 310°

[1]) hem. 236, 303; siehe auch JB. f. 1885, 805.

(corr.) siedet und zu einer weifsen, bei 41° schmelzenden K stallmasse erstarrt. Kocht man äquivalente Mengen Diacetbe steinsäureester und m-Toluylendiamin in Eisessiglösung, so bil sich *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarb säureäther*, $C_{19}H_{24}N_2O_4$, in derben Prismen vom Schmelzpun 134°. Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali erh man die freie *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{16}N_2O_4 . 2 H_2O$, in gel Blättchen. Sie löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkal Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Wird sie auf 203° erhi so spaltet sie sich in Kohlensäure und *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, dimethylpyrrol* vom Schmelzpunkte 73° und Siedepunkte 322° (co Erhitzt man dagegen m-Toluylendiamin und Diacetbernste säureäther in Eisessiglösung auf 150 bis 160°, so resul *(1)-Toluylendi-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester*, welc durch Verseifung in die freie *Dicarbonsäure*, $C_{23}H_{22}N_2O_8$, üb geführt wurde. Bei 248° zerfällt die Säure in Kohlensäure u ein schweres Oel (*Toluylendi-dimethylpyrrol?*). Der früher b schriebene Dimethylpyrroldicarbonsäureester [1]) bildet sich nic wie früher angenommen wurde, durch Reduction des Isonitro *β*-imidobuttersäureäthers, sondern entsteht mit 30 Proc. Ausbeu wenn man 7 Thle. Acetessigester, in Eisessig gelöst, mit 2 Th Natriumnitrit (1/2 Aequiv.) in concentrirter Lösung unter A kühlung versetzt und das entstandene Gemisch äquivalen Mengen von Acet- und Nitrosoacetessigester mit 25 Thln. Zin staub unter Kühlung vermischt und schliefslich kocht. D Pyrrolderivat fällt aus der heifs filtrirten Lösung auf Wass zusatz in Nadeln aus. Der erhaltene *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, dicarbonsäureäther* stellt ein Isomeres des symmetrischen (2,5)-D methylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureesters dar. Er schmilzt bei 1 bis 135°, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schw in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in Alkohol, Chlorofor Benzol und Eisessig, zeigt keine basischen Eigenschaften u giebt ein *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{16}NO_4K$. Kocht man den Ester m wässeriger Natronlauge, so erhält man *(2, 4)-Dimethylpyrr*

---

[1]) JB. f. 1883, 618.

rbonsäure, $C_8H_9NO_4$, in krystallinischen Flocken, die sich nwart von Säuren rasch roth färben. Durch Verseifung rs mit alkoholischem Kali entsteht *(2, 4)-Dimethyl-rbonestersäure*, $C_{10}H_{13}NO_4$. Diese krystallisirt aus Alkohol , welche bei 202° unter Kohlensäureabgabe und Bildung *-Dimethylpyrrolmonocarbonsäureäther*, $C_9H_{13}NO_2$, ein Oel punkte 291° (corr.) und Schmelzpunkte 75 bis 76°, . Der Monocarbonsäureester ist leicht löslich in Alkohol er, schwer in Wasser und geht durch Verseifung mit n Kali in die *Monocarbonsäure*, $C_7H_9NO_2$, vom Schmelz-33°, über. Die Säure zerfällt beim Erhitzen glatt in re und *(2, 4)-Dimethylpyrrol*, C_6H_9N. Dasselbe siedet corr.), zeigt hellblaue Fluorescenz und einen süfslichen, Geruch, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, d Benzol und besitzt sowohl schwach sauren als schwach Charakter. *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-säureäther*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, wird gewonnen, wenn man oleküle Acetessiganilid und Nitrosoacetessigester in st und unter Abkühlung überschüssigen Zinkstaub hin-as Esteranilid schmilzt bei 216° und ist unlöslich in äuren und Alkalien, löslich in heifsem Alkohol und Wird es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so 1 *(2, 4)-Dimethylpyrrol* über. Kocht man das Ester-alkoholischem Kali, so erhält man *Dimethylpyrrol-ilidsäure*, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, in feinen Nadeln, welche bei chen und bei 198° unter Kohlensäureabgabe sich zer-Vie beim Schmelzen, so verliert die Säure auch beim it verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und geht in *Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid*, $C_{13}H_{14}N_2O$, ein , welches zu einem spröden Glase vom Schmelzpunkte t, über. *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-eanilid*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, welches durch Reduction äquiva-ngen von Nitrosoacetessiganilid und Acetessigester in Lösung erhalten wird und, aus Alkohol umkrystallisirt, vom Schmelzpunkte 180° bildet, sowie ferner *(2, 4)-Di-l-(3, 5)-dicarbonsäureanilid*, $C_{20}H_{19}N_3O_2$, welches in

gleicher Weise aus Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid entsteht, geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure *(2, 4)-Dimethylpyrrol.*

Nach O. Davidoff[1]) wird beim Erhitzen äquivalenter Mengen von entwässertem, bernsteinsaurem Kali und Aethylenbromid mit absolutem Alkohol auf 150° nicht Bernsteinsäureäthylenester, wie v. Richter[2]) gefunden, sondern *Bernsteinsäure-Aethyläther* erhalten. Aus dem zwischen 100 und 240° übergehenden Antheile der Reactionsflüssigkeit wurde durch fractionirte Destillation eine Fraction von 215 bis 218,5° abgeschieden, welche sich als Bernsteinsäureäthylester erwies.

Nach A. Reissert[3]) sind die bei der Einwirkung von *Anilin* auf *Dibrombernsteinsäure*[4]) in heifser wässeriger Lösung erhaltenen *Verbindungen* $C_{16}H_{12}N_2O_2$ und $C_{16}H_{12}N_2O_3$ identisch mit den von A. Michael[5]) als Anil resp. saures Anilid der Phenylamidomaleïnsäure beschriebenen Verbindungen. Läfst man auf die beiden Körper Natronlauge längere Zeit einwirken, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung aus beiden die gleiche *Säure* [*Anilidoacrylsäure*, $C_6H_5NH(C_2H_2)-CO_2H$?].

Th. Curtius und F. Koch[6]) haben eine Reihe neuer Derivate der *Diazobernsteinsäure*[7]) dargestellt. Durch Reduction des Diazobernsteinsäureäthers mittelst Zinkstaub und Ammoniak erhält man *Asparaginsäure-Aethyläther.* Die Diazobernsteinsäure besitzt daher die Constitutionsformel $CO_2H-C(=N_2)-CH_2CO_2H$. Das erhaltene *asparagins. Kupfer*, $[CH(NH_2)CO_2, CH_2CO_2]Cu \cdot 3H_2O$, krystallisirte in himmelblauen Nadeln[8]). *Diazosuccinaminsäure-Methyläther*, $NH_2-CO-C(N_2)-CH_2-CO_2CH_3$, wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther in langen, goldgelben Prismen vom Schmelzpunkte 84° gewonnen. *Fumaraminsäure-* und *Malaminsäureäther* bilden sich gleichzeitig bei der Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther durch schwach angesäuertes Wasser in der Kälte. Die *Malaminsäure*, HO_2C-CH_2

---

[1]) Ber. 1886, 409. — [2]) JB. f. 1879, 319. — [3]) Ber. 1886, 1644. — [4]) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren. — [5]) Dieser JB. S. 1294. — [6]) Ber. 188 2460. — [7]) JB. f. 1885, 1033. — [8]) Vgl. dagegen Ritthausen, JB. f. 1869, 87

$CONH_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken m Schmelzpunkte 146° und löst sich leicht in Wasser, d Aether. *Malaminsäure-Methyläther*, $NH_2CO-CH(OH)$ $_2CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden elche bei 105° schmelzen und in Alkohol, Aether und cht löslich sind. *Fumaraminsäure-Methyläther*, C_2H_2 CO_2CH_3), krystallisirt aus Wasser in kleinen, farbn, welche bei 160 bis 162° schmelzen und ziemlich ich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. geht durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak *mid*, $C_2H_2=(CO_2NH_2)_2$, über. *Benzoylmalaminsäure-*, $NH_2CO-CH(O-CO-C_6H_5)-CH_2CO_2CH_3$, entsteht durch leicher Moleküle Benzoësäure und Diazosuccinaminauf 140 bis 150°; er bildet, aus Aether umkrystallisirt, nobasische Rhomboëderformen, welche bei 96 bis 97° nd in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. in concentrirter Salzsäure auf und fällt auf Zusatz wieder aus. Beim Erhitzen des Aethers mit Säuren tung von Benzoësäure ein. Der *Methyläther* bildet Aether leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkte Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther*, $-CH_2CO_2C_2H_5$, wird durch Einwirkung von Jod auf aminsäureäther in ätherischer Lösung in langen, sen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln Die Krystalle erweichen bei 128° und sind bei 132° molzen. Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-* sowie die unsymmetrischen *Dibromsuccinaminsäure-* *-Methyläther* sind gelbliche Oele, welche nicht krystalln werden konnten.

tti[1]) fand ein neues *Asparagin*, als Er aus Wickenlargestelltes Rohasparagin umkrystallisirte. Aus 20 kg n wurden 300 g süfs schmeckender Krystalle erhalten, Quantität dann durch weiteres Umkrystallisiren 200 g ischer, geschmackloser und 100 g rechtshemiëdrischer,

---

1) ...im. ital. **16**, 275; Ber. 1886, 1691; Compt. rend. **103**, 134.

intensiv süfs schmeckender Krystalle abgesondert werden l
Die Krystallformen des neuen Asparagins sind das vollk
Spiegelbild des bereits lange bekannten; die wässerige Lös
neuen Asparagins ist *rechtsdrehend* und bei gleicher Conce
entspricht sein Drehungsvermögen fast genau demjenigen d
drehenden, gewöhnlichen Asparagins. Um die Frage zu stu
auch eine chemische Isomerie vorliegt, wurden von beiden
ginen eine Reihe analoger Verbindungen dargestellt, welch
keine Unterschiede in ihrem Krystallhabitus und chemisch
halten zeigen und in wässeriger Lösung stets dasselbe Dreh
mögen, aber im entgegengesetzten Sinne, besitzen. Die
dieser Verbindungen zersetzen sich bei höherer Temperat
theilweiser Schmelzung oder ohne zu schmelzen. Der Schm
ist in beiden Reihen derselbe. Beide Asparagine liefern, n
säure (spec. Gewicht 1,107) auf 170 bis 180° erhitzt, *inacti*
raginsäure, welche mit der von Dessaignes aus saurem
saurem Ammoniak bereiteten identisch ist. Während di
activen Asparaginsäuren sich zu einer inactiven Aspara
vereinigen, konnte ein solches Resultat bei den beiden
ginen nicht erzielt werden. Man könnte daraus folgern,
beiden Asparagine verschiedene chemische Constitution l
und zu Gunsten dieser Auffassung spricht auch noch d
schiedenheit des Geschmackes beider Asparagine.

Pasteur[1]) erblickt die wahrscheinliche Ursache d
schiedenen Geschmackes der beiden *Asparagine*[2]) darin, d
zwei unsymmetrische, entgegengesetzt drehende Körper
activen Substanzen zu inactiven, äufserst ähnlichen, ja iden
Verbindungen zusammentreten (während die nämlichen
Körper mit anderen unsymmetrischen, entgegengesetzt dre
Stoffen sich zu von einander verschiedenen Verbindung
einigen), bei der Sinneswahrnehmung die *Nervensubstanz*
die Rolle des anderen activen, asymmetrischen Stoffes spi
auf diese Weise einmal den süfsen, das andere Mal d
faden Geschmack verursacht.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 138. — [2]) Piutti, s. oben.

enoff[1]) gelang die Ueberführung der *Maleïnsäure* in *re*, indem Er eine wässerige Lösung von Maleïnsäure is 130° erhitzte. Dagegen verwandelt sich eine wässerige n maleïnsaurem Natron, während 10 Stunden auf 130 rhitzt, nicht in fumarsaures Salz. Wird Maleïnsäure- bis gegen 200° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung und kohligen Substanzen.

l Zanna[2]) verglich die unlöslichen Producte, *Fumar-* che durch Erhitzen von Asparagin, der Ammoniaksalze - und Fumarsäure, des Asparagins und der Asparagin- Phenol erhalten werden. Wird fein gepulvertes, bei cknetes *Asparagin* während einiger Stunden auf 180 hitzt, so erhält man nach dem Waschen des Reactions- mit Wasser, Alkohol und Aether eine rothgefärbte che sehr wenig löslich in Wasser und nicht löslich in d Aether ist. Der erhaltene *Körper*, $4\,C_4H_3NO_2 . H_2O$, der *Verbindung* $C_{16}H_{14}N_4O_9$ von Schaal[3]) überein. es und gepulvertes *äpfelsaures Ammonium* wurde im f 160 bis 170° erhitzt. Das durch Waschen mit lkohol und Aether gereinigte Product ist roth gefärbt alle Eigenschaften des von Dessaignes[4]) und erhaltenen Productes. Wird *fumarsaures Ammonium* n Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt, so erhält man, oniak und Wasser abgeschieden werden, als Rückstand leicht zerreibliche Masse, welche gleichfalls die Eigen- r Dessaignes'schen Verbindung hatte. Diese *Ver-* $H_3NO_2)_x$, schmilzt noch nicht über 300° und giebt, auf Ammoniak ab. Erhitzt man *Asparagin* mit *Phenol*, so in diesem Falle ein weifses Product. Dieses *Fumar-* $H_3NO_2) . H_2O$, bildet ein in kochendem Wasser sehr lkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich uren löst und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz lt wird. Wird es mit Zinkstaub destillirt, so erhält niak, Blausäure und pyrrolähnliche Verbindungen.

c. chim. [2] **46**, 816. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 3, 84. — [3]) JB. — [4]) JB. f. 1850, 414. — [5]) JB. f. 1853, 388.

Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die S *verbindung* $C_8H_5N_2O_4Ag$. Dasselbe Fumarimid erhält man beim Erhitzen von *Asparaginsäure* mit Phenol. Identisch somit die Verbindungen aus fumarsaurem Ammoniak, Aspar und Asparaginsäure mit Phenol. Man kann annehmen, dafs A ragin und Phenol sich zu *Phenylasparaginsäure*, $C_2H_3(NH_2C$ $(CO_2C_6H_5)$, vereinigen, welche dann in Wasser, Phenol Fumarimid zerfällt. Zanna hält es nicht für wahrschei dafs die nach den drei Methoden erhaltenen Verbindungen wahre *Fumarimid*, $(CHCO)_2{=}NH$, sind. Ebensowenig wahrsc lich ist es, dafs die Verbindungen von Dessaignes, Pas und Wolff[1]) das wahre Fumarimid repräsentiren, welche Säuren Fumarsäure und nicht wie die ersteren Verbind Asparaginsäure geben müfste. Die grofse Stabilität diese bindungen, ihre Umwandlung zu Asparaginsäure und die verbindung $C_8H_5N_2O_4Ag$ deuten darauf hin dafs ihre tution durch die Formel CO=(–NH–)=CH–CH–CO–CO–CH (–NH–)CO, ausgedrückt werden kann.

A. Piutti[2]) fand, dafs die aus der *Phtalylasparagin* mit secundären Basen erhaltenen Fumarsäurederivate, die *F ride* und *Succinide*, mit den direct aus der Maleïn- und Fu säure dargestellten identisch sind. Durch die Einwirkun Maleïn- und *Fumarsäure* auf *Diphenylamin* werden di Producte gewonnen. *Diphenylfumarinsäure*, $(C_6H_5)_2N$ $=CH-CO_2H$, wird vorwiegend erhalten, wenn man b sammenschmelzen der Componenten die Temperatur ni 210° steigen läfst. Die Schmelzmasse wird mit Aether au die ätherische Lösung mit verdünnter Ammonflüssigkeit g die Lösung des so erhaltenen Ammoniaksalzes einged dann mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure zer Säure fällt als ein rasch erhärtendes Harz aus. Beim der Mutterlauge schiefst sie jedoch in kleinen, roset Nadeln vom Schmelzpunkte 120 bis 121° an. Die S

---

[1]) JB. f. 1850, 415. — [2]) Gazz. chim. ital. **16**, 153. — JB.: aromatische Säuren.

ich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Kupfer-
t aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen grüngelben
ag. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem krystal-
Producte. Erhitzt man 2 Thle. *Maleïnsäure* mit 5 Thln.
nin auf 220 bis 230°, zieht den Schmelzkuchen mit
s und löst den nach der Aetherbehandlung zurück-
Rückstand in heifser Essigsäure, so krystallisirt *Di-*
fumarid, $[(C_6H_5)_2N]_2=C-(O)-CO-CH=CH$, in platten,
Nadeln vom Schmelzpunkte 275 bis 276° heraus.
'umarid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt,
man einen in breiten, glänzenden Tafeln krystalli-
bei 214° schmelzenden Körper. Aus beiden Säuren
anilin erhält man auf dieselbe oben angegebene Weise
ylfumarinsäure, $(CH_3, C_6H_5)NCO-CH=CH-CO_2H$, und
ylaminfumarid, $[(CH_3, C_6H_5)N]_2=C-(O)-CO-CH=CH$.
nsäure entsteht vorwiegend bei einer 150° nicht über-
Temperatur und bei Anwendung von weniger als
ylanilin. Wird die Schmelzmasse wie oben angegeben
so entsteht eine ölige Säure, welche sich in ein
ırz verwandelt. Aus der Mutterlauge erhält man
;e, bis 3 cm lange Prismen mit 1 Mol. Wasser, welche
erst bei 128° verlieren. Die ölige Säure kann durch
siren aus Alkohol ebenfalls in Krystallen gewonnen
eselbe ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloro-
; löslich in Wasser. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$,
nförmig gruppirten Prismen erhalten. Fügt man der
Säurelösung eine Lösung von Brom in Aether hinzu,
:h die *Dibromverbindung* $C_{11}H_{11}Br_2N_2O_3$ in glänzenden
n Schmelzpunkt 178°. Das Methylphenylaminfumarid
beim Erhitzen von Methylphenylfumarinsäure mit
und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol in
sternförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkte
8° gewonnen. Es ist sehr leicht löslich in heifsem
niger in kaltem, leicht löslich in Chloroform und
ether. Wird es mit Salzsäure auf 180° erhitzt, so

erhält man Fumarsäure. Mit Brom giebt es die *Bromverbi*... $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$ [1]). — Bei der Einwirkung von *Maleïnsäur*... Aethylanilin erhält man in Aether gänzlich unlösliche Pro... welche aus keinem Lösungsmittel krystallisiren. Erhitzt... *Bernsteinsäure* (1 Mol.) und Methylanilin (2 Mol.) wä... mehrerer Stunden auf 235°, löst das Reactionsproduct in ko... dem Alkohol, fügt dann zur Lösung bis zur beginnenden Tr... heifses Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Tafel... *Methylphenylaminsuccinids*, $[(C_6H_5, CH_3)N]_2=C-(O)-CH_2-C$... vom Schmelzpunkt 156,5° aus. Das Succinid krystallisir... Aether in kleinen Prismen. Auch die *Bernsteinsäure* wirk... die Maleïnsäure auf Aethylanilin sehr wenig ein. Es g... jedoch durch Erhitzen der beiden Substanzen auf 270°... *Aethylphenylaminsuccinid*, $[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2=C-(O)-CH_2-CH_2$... in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 106° ... halten. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird das Su... in seine Componenten zerlegt.

E. Schmidt [2]) untersuchte die Calciumsalze der *Aepfel*... welche aus dem Saft von *Bryophyllum* (Nachtpflanze) (I)... Bryophyllum (Lichtpflanze) (II) und *Sempervivum* (III) durch Z... von 96 procentigem Alkohol ausgeschieden wurden. Die L... des Calciumsalzes (I) in verdünnter Salpetersäure schied ... kurzer Zeit das *saure Salz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca$, ab, welches mit 6... Wasser krystallisirt, nicht, wie vielfach angegeben, mit 8... lekülen. Die salpetersaure Lösung der Calciumsalze (II) und... konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Diese ... wurden zunächst in die Bleisalze verwandelt, letztere d... Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltenen freien Säure... die sauren Ammoniaksalze übergeführt, welche nach dem ... dunsten nur zähe, durchsichtige Massen lieferten. Die Lö... der sauren Ammoniaksalze wurde daher neutralisirt und ... Silbernitrat partiell gefällt. Das aus dem Calciumsalze (II)... wonnene *Silbersalz*, $C_4H_4O_5Ag . 5H_2O$, bildet ein weifses, ...

[1]) Siehe diesen JB.: aromat. Säuren. — [2]) Arch. Pharm. [3] 24, 5...

stallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Die
Silbersalze durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure
bloser Syrup, der beim Stehen undeutliche Krystalle
t und dessen wässerige Lösung optisch linksdrehend
Säure stimmt mit keiner der bisher bekannten Aepfel-
erein. Die aus dem Bryophyllumsafte abgeschiedenen
ze verhalten sich also verschieden, je nachdem zu ihrer
g Dunkel- oder Lichtpflanzen Verwendung fanden.
lem Sempervivum dargestellte Silbersalz wurde nicht
ersucht.

rig und O. Hecht[1]) theilen einige Notizen über die
ze der *Aepfelsäure* mit. Das *saure Salz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca$,
t mit 6 Mol. Wasser[2]). Der Wassergehalt ist nicht
immbar, da das Salz beim Trocknen kein constantes
nimmt. Die Löslichkeit des sauren Salzes ist bei ge-
Temperatur nicht grofs, wächst rasch mit steigender
r bis 60° und nimmt dann ebenso schnell ab. Das
lz, $C_4H_4O_5Ca$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur
Wasser, scheidet sich aber aus warmer Lösung mit
l. Wasser aus. Die Löslichkeit des neutralen Salzes
öhnlicher Temperatur am gröfsten, nimmt bei wach-
nperatur bis 60° ab und steigt dann wieder an. Das
z, $C_4H_4O_5Ca_2(OH)_2 . 9H_2O$ (?), ist eine kleisterartige Masse
erhalten, wenn man verdünnte Kalkmilch (enthaltend
) mit einer Lösung von $^1/_2$ Mol. Aepfelsäure versetzt.

acchi[3]) fand, dafs die Krystallformen des *sauren
en Ammoniums* und *Kaliums*, welche Wyrouboff[4]) dem
steme zugewiesen, monoklin sind und zwar auch in
hre Zwillingsbildungen. Zwischen den triklinen Kry-
ouboff's und den monoklinen Scacchi's besteht das
der Polysymmetrie. *Saures traubensaures Kali.* System:
$a : b : c = 1 : 0{,}6156 : 0{,}6455$. Formen: $A = (100)$,
$e = (011)$, $d = (3\bar{1}0)$, $h = (1\bar{1}0)$, $f = (110)$, $i = (301)$,

hem. 233, 166. — [2]) Vgl. Hagen, Ann. Chem. Pharm. 38,
tschr. Kryst. 11, 405. — [4]) JB. f. 1885, 1373.

$k = (201)$, $l = (101)$, $o = (102)$, $p = (111)$, $s = (1\bar{1}1)$, $q =$ (
$r = (011)$. *Saures traubensaures Ammoniak.* System: mon
$a : b : c = 1 : 0{,}6156 : 0{,}6267$. Dieselben Flächen wie am
sprechenden Kalisalze. Die beiden Salze sind ausgezei
spaltbar nach *C*, weniger deutlich nach *A*. Optische Axen
parallel *C*. Stumpfe Bisectrix zu *f* unter beiläufig 37° un
h unter 81° geneigt.

G. Wyrouboff[1]) berichtete über die Zusammenset
und Krystallform einiger neuer *weinsaurer Salze*[2]). Im Ge
satze zu der Mehrzahl der Salze der Traubensäure sind
traubensauren Salze von der Formel $C_4H_4O_6NaM$ löslicher
die entsprechenden weinsauren Salze, aber die Curve ihrer
lichkeit wird steiler oder weniger steil ansteigen. Zu ihrer
stellung muſs man daher, um eine Spaltung in Tartrate zu
hindern, die Krystallisationstemperatur erhöhen oder ernied
Durch ersteres Mittel konnte Scacchi das Salz, $C_4H_4O_6Na$(
. H_2O, darstellen. Um das Salz $C_4H_4O_6Na . K . 3H_2O$ zu
winnen, muſs man nicht nur die Krystallisationstemperatu
niedrigen, sondern auch einen Ueberschuſs des Kaliumsalze
des leichter löslichen Bestandtheiles, anwenden. Bei eine
gebenen Quantität des Lösungsmittels und einer bestim
Temperatur müssen die äquivalenten Mengen der einf
Salze zur Abscheidung gezwungen werden, um die Doppe
zu bilden, was man entweder durch Erhöhung der Tempe
um die Ausscheidung des weniger löslichen Salzes zu verhin
oder durch Vermehrung des löslicheren Bestandtheiles erre
kann; darin liegt auch die Erklärung für die Spaltung
Doppelsalze der Traubensäure in die Doppelsalze der rechts-
linksdrehenden Weinsäuren, welche Spaltung Pasteur organi
Keimen zuschreibt. Es wurden folgende Salze der Trauben
und inactiven Weinsäure dargestellt und krystallographisch u
sucht. *Traubensaures Natrium-Ammonium*, $C_4H_4O_6Na(NH_4)$.
System: monoklin. $a : b : c = 1{,}4813 : 1 : 0{,}4932$. Wi
$\gamma = 94^{0}\,24'$. Beobachtete Formen: $h^1(100)$, $p\,(001)$, *m*

[1]) Ann. chim. phys. [6] 9, 220. — [2]) JB. f. 1885, 1373.

$^{3/2}$ (302), o^1 ($\bar{1}01$), $d^{1/2}$ (111), $b^{1/2}$ ($\bar{1}11$), o_3 (211). Die Ebene
chen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. *Trauben-*
atrium-Thalliumoxydul, $C_4H_4O_6NaTl . 2H_2O$. System:
. $a:b:c = 1,385:1:0,5042$. Winkel: $\alpha = 89^0 12'$; $\beta =$
$= 94^0 24'$. Formen: h^1(100), m($1\bar{1}0$), t(110), a^1($\bar{1}01$),
^{3}(103), $i^{2/3}$(023), x(213), y($\bar{2}13$). *Traubensaures Natrium-*
$C_4H_4O_6NaK . 3H_2O$. System: monoklin. $a:b:c = 1,5573$
33. Winkel: $\gamma = 97^0 51'$. Beobachtete Formen: h^1(100),
^{2}(310), $h^{4/3}$(710), a^1($\bar{1}01$), o^3(103), k(329), l($\bar{3}29$), n($\bar{3}49$),
Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Sym-
ne. Doppelbrechung stark. *Traubensaures Lithium-*
xydul, $C_4H_4O_6LiTl . 2H_2O$. System: monoklin. $a:b:c$
: 1 : 0,4817. Winkel: $\alpha = 89^0 20'$; $\beta = 88^0 28'$; $\gamma =$
Beobachtete Formen: h^1 (100), g^1 (010), ^5h ($\bar{3}20$), h^5 (320),
^{1}($\bar{1}\bar{1}2$), u($\bar{3}16$), s(316), z($\bar{6}16$). *Salze der inactiven*
e. Weinsaures Natrium-Thalliumoxydul, $(C_4H_4O_6NaTl)_2$
System: asymmetrisch. $a:b:c = 1,3782:1:0,4162$.
$\alpha = 82^0 29'$; $\beta = 86^0 25'$; $\gamma = 103^0 39'$. *Weinsaures*
Rubidium, $(C_4H_4O_6NaRb)_2 . 5H_2O$. $a:b:c = 1,3956:1$
Winkel: $\alpha = 81^0 38'$; $\beta = 86^0 56'$; $\gamma = 101^0 54'$. Die
lze sind isomorph. Die an den Salzen beobachteten
nd: p(001), g^1(010), ^2h ($\bar{3}10$), h^2 (310), f^1 (112), u ($\bar{3}16$),
($\bar{3}\bar{1}6$), r($\bar{9}\bar{1}6$).

lein [1]) hat einige, dem Brechweinstein entsprechende
gen der weinsauren Alkalien mit telluriger Säure durch
tion der vermischten Lösungen von Weinsäure und
rem Alkali dargestellt. Dieselben verlieren bei 200°
stitutionswasser. *Weintellurigsaures Kali*, $(C_4H_4O_6)_2K_2TeO$
d erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kaltem
n constanter Zusammensetzung erhalten. Es bildet
, amorphes Pulver; durch Kochen mit Wasser wird es
scheidung von Tellurigsäureanhydrid zersetzt. Das
rgestellte *Natriumsalz*, $(C_4H_4O_6)_2Na_2TeO . 2H_2O$, bildet

---

t. rend. 102, 47.

eine weiſse, voluminöse Masse, die aus mikroskopischen Kryställchen besteht, und verhält sich beim Kochen mit Wasser wie das Kaliumsalz. *Weintellurigsaures Lithium*, $(C_4H_4O_6)_2Li_2TeO . 2C_4H_5O_6Li . 2H_2O$, bildet eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse und ist schwierig zu reinigen; beim Krystallisiren aus warmem Wasser beginnt schon eine Reduction unter Blaufärbung der Flüssigkeit. — *Citrontellurigsaures Kalium*, $(C_6H_5O_7)_2K_2TeOH_2 . H_2O$, wird in analoger Weise dargestellt. Die zum Syrup verdunstete Lösung giebt einen weiſsen Brei, der auf Thonplatten abgesogen und durch Wiederholung der Operation in kleinen, verwachsenen (regulären) Blättern erhalten wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

J. Joubert[1]) bemerkt zu der Mittheilung von E. Bichat[2]), daſs Er bereits vor zehn Jahren aus einer Lösung von *traubensaurem* (paraweinsaurem) *Natrium-Ammonium* vermittelst Durchleitens eines sorgfältig von Staub befreiten Luftstromes groſse, regelmäſsige, holoëdrische Krystalle des Salzes erhalten habe.

Guntz[3]) hat die Angabe von Clarke und Stallo[4]), daſs der Niederschlag, der in *Brechweinsteinlösungen* durch die äquivalente Menge einer starken Säure entsteht, alles *Antimon* enthalte und $Sb(OH)_3$ sei, nicht bestätigt gefunden. Der Niederschlag enthält auſser Antimonoxyd noch Weinsäure und Chlor (bei Anwendung von Chlorwasserstoff), seine Zusammensetzung ist abhängig von der Verdünnung der Lösungen, der Temperatur und dem Ueberschuſs an Säure. Guntz operirte mit 8° warmen Lösungen von Brechweinstein, welche $^1/_3$ Aeq. im Liter, und von Salzsäure, welche $^1/_2$ Aeq. im Liter enthielten. Auf Zusatz von 1 bis 16 Aeq. Salzsäure zu 1 Aeq. Brechweinstein werden, bei stets gleichartiger Auswaschung des Niederschlages, 10,5 bis 58 Proc. der gesammten Antimonmenge gefällt. Mit Schwefelsäure ist die Fällung noch unvollständiger. In einer Brechweinsteinlösung, welche $^1/_{80}$ Aeq. im Liter enthält, entsteht durch obige Salzsäure überhaupt kein Niederschlag. Bei der Fällung

---

1) Compt. rend. **102**, 507. — 2) Dieser JB. S. 1. — 3) Compt. rend. **102**, 1472. — 4) JB. f. 1880, 806, Anm. 1).

ormalen) Brechweinsteinlösung mit $^1/_2$ normaler Kali-
len unter Anwendung von $^1/_4$ Aeq. Kali auf 1 Aeq.
tein 23 Proc. des Antimongehaltes gefällt, sodann mit
Kalimenge mehr, bis zu 96 Proc. bei Anwendung von
i; bei weiterem Zusatze vermindert sich die nieder-
Menge und wird bei 16 Aeq. Kali = 0. Der durch
gefällte Niederschlag enthält 82,81 Proc. Antimon,
der Formel Sb_2O_3 nahe (ber. 83,33).
slicenus[1]) stellte den *Oxalessigäther*, $C_2H_5O_2C-CO$
$_2H_5$, dar, indem Er Oxalester (20 g) in 100 g absolutem
te, Natriumdraht (3 g) eintrug und sodann Essigester
am zutropfen liefs. Nach 12 stündigem Stehen wurde
ewordene Masse abfiltrirt, der Rückstand mit Aether
und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so
latriumverbindung, $C_8H_{11}O_5Na$, bildet mikroskopisch
ilzte Nadeln. Ihre wässerige Lösung, welche nicht
t, giebt mit Calcium- und Baryumchlorid, Kupfersulfat
itrat Niederschläge. Zersetzt man die Natriumver-
t verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich der
er als ein dickflüssiges, fast farb- und geruchloses Oel
sich beim Erhitzen zersetzt. Mit Eisenchlorid giebt
nnte alkoholische Lösung eine intensiv dunkelrothe
eim Kochen des Esters mit verdünnten Alkalien und
entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen
entiger Schwefelsäure spaltet er sich unter Kohlen-
ung in Alkohol und *Brenztraubensäure.* Bei der Ver-
Esters nach der Methode von Ceresole[2]) erhält man
yläther, $C_6H_8O_5$, der *Oxalessigsäure* in Form kleiner,
gruppirter Nädelchen, welche bei 90° schmelzen und
Aether und Wasser sich sehr leicht lösen. Seine
sung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung.
die ätherische Lösung des Oxalessigesters oder die
ösung seiner Natriumverbindung mit salzsaurem
zin, so erhält man den *Phenylhydrazinoxalessigäther*

6, 3225. — [2]) JB. f. 1882, 860.

in Blättchen, welche bei höherer Temperatur sich z
$C_8H_{12}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{14}H_{18}N_2O_4$. Kocht
selben mit Wasser und verseift das erhaltene ölige Pro
Kalilauge, so bekommt man eine *Säure*, $C_{10}H_8N_2O_3$, w
Reaction der Chinizinderivate zeigt: $C_{14}H_{18}N_2O_4 =$
$+ C_{12}H_{12}N_2O_3$ und $C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C$
Die Säure liefert mit Eisenchlorid in heifser, wässerige
einen blauen Farbstoff, mit salpetriger Säure ein rothes
derivat. Sie zersetzt sich bei 250° ohne zu schmelzen
sich leicht in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, kaum i
und kaltem Wasser.

J. Tafel[1]) erhielt *γ-Monoamidovaleriansäure*, CH_3-C
-$(CH_2)_2$-CO_2H, durch Reduction der *Phenylhydrazinlävu*
20 g der letzteren Verbindung wurden in 20 g Alkohol (9
gelöst und unter Umschütteln 700 g Natriumamalgam (2½
Portionen von 10 bis 20 g eingetragen. Die Flüssigkeit wur
Zusatz von Eisessig stets sauer und durch Abkühlung
gehalten. Später wurde sie neutralisirt, im Vacuum zur
verdampft, der Trockenrückstand mit Aether gewaschen
überschüssiger Salzsäure eingedampft. Das salzsaure Sal
in das Platinsalz übergeführt, letzteres durch Schwefelwa
zersetzt und das Filtrat eingeengt, wobei die Amido
weifsen Blättchen sich ausscheidet. Sie ist in Wasser seh
löslich, im krystallisirten Zustande in Alkohol fast unlösl
Aether, Ligroïn und Benzol nicht löslich. Sie schmilzt b
Erhitzt man die Säure auf 250 bis 260°, so verflüchtigt
sich vollständig und geht in ihr *Anhydrid*, C_5H_9NO, übe
Destillat wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösu
Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Das bei 248°
setzt übergehende Anhydrid erstarrt in einer Kältemisch
schönen, farblosen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen.
sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und w
Ligroïn. Wird die wässerige Lösung des Anhydrids mit Sa
säure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so

[1]) Ber. 1886, 2415.

ne *Nitrosoverbindung.* Dasselbe, ein gelbes Oel, zeigt rmann'sche Farbenreaction. Destillirt man das An- t Zinkstaub, so erhält man ein in Wasser unlösliches es sämmtliche Pyrrolreactionen lieferte.

enozzi und C. Belloni[1]) haben ein neues Homologes sins, die *Normal-Methylamidovaleriansäure*, $CH_3-(CH_2)_2$ $CH_3)-CO_2H$, dargestellt, indem Sie normalen Butyl- nd concentrirte Blausäure zuerst bei gelinder Wärme, 100° auf einander einwirken liefsen, hierauf die be- Menge Methylamin hinzufügten und das durch aber- rwärmen auf 100° erhaltene Nitril durch Kochen mit Salzsäure in das Chlorhydrat der gesuchten Säure n. Durch Zerlegung des Chlorhydrats mit Silberoxyd, g des Silbers durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen der und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist n die Säure rein. Sie krystallisirt aus wässeriger it 1 Mol. Wasser in langen, glänzenden Nadeln, aus abgeplatteten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser n Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Bei 110° be- zu sublimiren. Ihre Salze sind sehr leicht löslich in cht in Alkohol und haben saure Reaction. Das *Nitrat* HNO_3, bildet durchsichtige Prismen, welche sich bei ärben, das *Chlorhydrat*, $C_6H_{13}NO_2 . HCl$, Nadeln, welche nverändert bleiben. Das *Sulfat*, $(C_6H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$, t in kleinen, durchsichtigen Prismen, welche bei 120° Zersetzung erleiden. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_{13}NO_2)_2Cu$ ue Prismen mit violettem Reflex, verliert sein Wasser

midt[2]) verglich die von Renard[3]) aus den Produc- rockenen Destillation des Colophoniums dargestellte $H_{10}O_2$, mit der Methyläthyl- und Isopropylessigsäure dafs dieser Säure, $C_5H_{10}O_2$, eine gröfsere Ueberein- mit der Methyläthylessigsäure zukommt. Das *Zink-*

---

chim. farm. [4] 4, 108; Ber. (Ausz.) 1886, 823. — [2]) Arch. 4, 540. — [3]) JB. f. 1882, 1178.

salz, $(C_5H_9O_2)_2Zn$, krystallisirt in centimeterlangen, spiefsige Nadeln, welche durch längeres Trocknen bei 100° zersetzt werde

Derselbe[1]) fand in Gemeinschaft mit O. Sasse, dafs di *Angelikasäure* in der *Sumbulwurzel* als solche entweder gar nich oder in nur ganz verschwindender Menge vorkommt. Zieht ma jedoch die Sumbulwurzel mit Petroleumäther aus, so enthält de nach dem Verdampfen des letzteren zurückbleibende Balsam diejenige Substanz, als deren Spaltungsproduct die Angelika-säure anzusehen ist. Kocht man nämlich den Balsam mit alko-holischem Kali, verjagt den Alkohol, zieht den in Wasser gelösten und dann angesäuerten Rückstand mit Aether aus und unterwirft den Auszug der fractionirten Destillation, so erhält man in etwa gleicher Menge Angelika- und *Methylcrotonsäure*. Es darf somit angenommen werden, dafs bei der Einwirkung von alkoholische Kalilauge auf die Bestandtheile der Sumbulwurzel diese beiden Isomeren gleichzeitig gebildet werden, da ein Uebergang de Angelikasäure in die Methylcrotonsäure bei dem Versuche nu in geringem Mafse stattgefunden haben kann.

D. Ustinoff[2]) erhielt *β-Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C=CH-CO_2H$, durch Destillation der *β-Dimethyläthylenmilchsäur* (welche durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols mittelst Kalium-permanganat dargestellt wurde) mit verdünnter Schwefelsäure wodurch Wasserabspaltung eintrat. Die durch Ueberführung i ihr Zinksalz gereinigte Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung da-gegen in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 69,5 bi 70°. Das *Natriumsalz*, $C_5H_7O_2Na$, durch Sättigen der alko-holischen Säurelösung mit Natriumcarbonat erhalten, schied sich in weifsen, undurchsichtigen, baumartigen Aggregaten aus. Da *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca$, krystallisirt in langen, seidenglänzen-den, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ba$. $2H_2O$, scheidet sich in prismatischen, oft zu Warzen verwachse-nen Krystallen, das *Zinksalz*, $(C_5H_7O_2)_2Zn . 4H_2O$, in stark glän-

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 528. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 478; Ber. (Ausz.) 1886, 57; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.).

ünnen Nadeln ab. Das *Kupfersalz*, $(C_5H_7O_2)_2Cu.2H_2O$, aragdgrüne, rhombische Täfelchen, welche an der Luft ı. Das *Bleisalz*, $(C_5H_7O_2)_2Pb.H_2O$, wurde, ähnlich den ıenden Salzen, durch Sättigen der wässerigen Säure- it Bleicarbonat, in langen, seidenglänzenden, strahlig in gruppirten Täfelchen erhalten. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_2Ag$, nkrautartig gruppirte Prismen. Das *Dibromid*, $(CH_3)_2$ Br–CO_2H, wird durch Eintragen von Brom in eine gekühlte ätherische Säurelösung erhalten; es schmilzt is 106° und erstarrt wieder bei 76°.

. Colmann und W. H. Perkin jun.[1]) haben das Kalk- *Tetramethylenmonocarbonsäure* der trockenen Destillation en. Wird ein Gemisch des Calciumsalzes (1 Thl.) mit ı Kalk (2 Thle.) in einem Bajonnetrohre langsam er- entweicht eine grofse Menge Gas und es destillirt ein Oel über. Aus 50 g Säure wurden so circa 25 g Oel und as erhalten. Zur Untersuchung des Gases wurde das- ch Brom geleitet, wobei *Aethylenbromid* entstand; das om unabsorbirt gebliebene Gas ist ein Gemenge von ff (81 bis 85 Proc.) und wahrscheinlich Kohlenoxyd Proc.) und Methan (3 bis 4 Proc.). Das bei der Destil- stehende Oel geht zwischen 100 und 250° als farblose t über. Durch wiederholtes Fractioniren konnte aus chen 180 bis 220° siedenden Antheile *Ditetramethylen-* $_2)_3CH–CO–CH(CH_2)_3$, isolirt werden. Es entsteht nach ıung $[(CH_2)_3CH–CO_2]_2Ca = CaCO_3 + (CH_2)_3CH–CO$ $)_3$. Das Keton bildet ein farbloses, stark nach Pfeffer- chendes Oel, welches bei 204 bis 205° siedet. Mit Natrium- reinigt es sich zu einer krystallinischen, in Wasser ziem- löslichen Verbindung, welche durch Säuren momentan ird. Mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt die ver- koholische Lösung des Ketons einen gelben, öligen ag. Wird die alkoholische Ketonlösung (1 g) mit über- ı Hydroxylamin acht Tage lang hingestellt, so scheidet

---

[1]) 1886, 3110.

sich das *Oxim*, $C_{13}H_{15}NO$, als farbloser, nicht erstarrender
aus. Brom wirkt auf das Keton unter Entwickelung von
wasserstoff ein. Die Fraction 120 bis 150° des ursprün
Oeles enthält einen bei 136 bis 137° siedenden *Körper*,
Derselbe kann entweder *Tetramethylenaldehyd* oder *Acet*
methylen sein. Er besitzt einen campherartigen Geruc
bindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirende
bindung, giebt mit Phenylhydrazin einen gelben, öligen
schlag und erleidet durch Kochen mit alkoholischem Kali
Veränderung. Mit Hydroxylamin vereinigt sich die S
ebenfalls.

V. Meyer[1]) unterzog die sogenannte *α-Thiophensäu*
ihre Beziehungen zu den *beiden normalen Carbonsäur*
Thiophens einer eingehenden Untersuchung. Danach erga
dafs die α- und β-Thiophensäure in ihren Eigenschaften w
verschieden sind, dafs aber alle Derivate der beiden Sä
ihren physikalischen Eigenschaften absolut zusammenfalle
für identisch erklärt werden müfsten, wenn sie nicht die
schaft besäfsen, dafs jedes aus der α-Säure dargestellte I
bei der Rückführung wieder α-Säure, jedes β-Derivat d
β-Säure lieferte. Die aus dem Thiophen des Theerbenzo
wonnene α-Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die au
thetischem, aus Bernsteinsäure gewonnenem Thiophen darge
Säure. Die aus den beiden Amiden, Phenylharnstoffder
der Amide, aus den Nitrilen wieder erhaltenen α- und β-Thi
säuren erwiesen sich *nicht* als verschieden. Bei der Oxy
des Theerthiotolens, einer Mischung von β- und γ-Thiotole
stand ebenfalls die α-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 11
ist demnach als eine *Krystallverbindung* von β- und γ-Thi
säure anzusehen. Die α-Säure läfst sich auch erhalten,
man ein Gemisch von 2 Thln. *β-Thiotolen* und 3 Thln. *γ*
tolen mit übermangansaurem Kali oxydirt. Die so er
Säure zeigt den Schmelzpunkt 117 bis 117,5°, das be
Löslichkeitsverhältnifs, und der hieraus dargestellte Th

[1]) Ann. Chem. 236, 200.

ıstoff ist identisch mit der gleichen Verbindung aus
Durch die Oxydation von β- und γ-Thiotolen in ver-
Mischungsverhältnissen erhält man verschiedene, schein-
liche Thiophensäuren von constantem Schmelzpunkt und
Löslichkeit. Ein Gemisch von 1 Thl. β- und 2 Thln.
n liefert eine Thiophensäure vom Schmelzpunkt 113 bis
emisch von gleichen Thln. β- und γ-Thiotolen eine ein-
ystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 121°. Die That-
s nur die entstehenden, nicht die fertig angewandten
Verbindung gebracht werden können, sowie die völlige
immung aller Derivate der Säuren bleiben noch uner-
bisher als *β-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°) und
säure (Schmelzpunkt 136°) bezeichneten Säuren müssen
der Thiophenformel als α- resp. β-Säure bezeichnet
Als Hauptergebnifs dieser gemeinsam mit Pendleton
ıicher angestellten Untersuchung ergiebt sich, dafs in
hengruppe eine Neigung zum Zusammenkrystallisiren
ubstanzen besteht, da sowohl die α- und β-Carbon-
die Tribromverbindung des α- und β-Thiotolens sowie
lich die α- und β-Sulfosäuren solche einheitliche Ver-
von constanten, physikalischen Eigenschaften liefern.
ımsky [1]) hat im Anschlusse an die Untersuchung
yer [2]) die jetzt als *β-Thiophensäure* bezeichnete Säure
lirt. Zu ihrer Darstellung wurde sowohl β-Aethyl-
velches nach Volhard und Erdmann [3]) durch Destil-
Aethylbernsteinsäure mit Phosphortrisulfid bereitet
auch β-Thiotolen mit Kaliumpermanganat oxydirt.
näfsigsten wendet man das β-Thiotolen in Portionen
und läfst darauf eine Lösung von 6,7 g Natrium-
und 3,3 g Permanganat in 333 ccm Wasser einwirken.
ute an β-Thiophensäure beträgt dann 8 Proc. der
en Menge. Die Löslichkeit des *Baryumsalzes* der
ısäure ist gleich 11,54 Thln. in 100 Thln. Wasser bei
ılciumsalzes 7,92 Thln. in 100 Thln. Wasser von 14,5°.

———

886, 3282. — [2]) Siehe den vorigen Artikel. — [3]) JB. f. 1885, 1182.

α-Säure und Gemische von α- und β-Salzen g
zeigen.

L. E. Levi [1]) unternahm das Studium de
tolensäuren (Methylthiophensäuren). 15 g β-Jodth
kohlensäureäther und 450 g einprocentiges Natriu
während 36 Stunden am Rückflufskühler gekoc
masse vom Quecksilber abgegossen und mit W
destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausge
verdunstet und der zurückbleibende Aethyläth
säure durch alkoholisches Kali verseift. Die
säure, $C_4H_2S(CH_3)CO_2H$, krystallisirt in lan
Schmelzpunkt 137°, welche in heifsem Wasser u
löslich sind. Sie ist mit der von Paal [2]) bes
wahrscheinlich identisch. Das *Silbersalz*, C_4H_2S(
als käsiger Niederschlag aus. Das *Calciumsalz*, [C
. $3^1/_4 H_2O$ (!), krystallisirt in Blättchen. Durc
β-Thiotolensäure mittelst Permanganat in al
erhält man die *β-β-Thiophendicarbonsäure*, wel
Identificirung in ihr Silbersalz und den bei
den Aethyläther übergeführt wurde. Die
$C_4H_2S(CH_3)CO_2H$, wurde in analoger Weise
aus γ-Jodthiotolen erhalten und besitzt ähnlic
wie die β-Säure, nur hat sie den Schmelzpun

uft sich braun färbender Niederschlag. Das *Calcium-* $H_2SCH_3CO_2)_2Ca . 3^3/_4$ (!) H_2O, und das *Barymsalz*, $H_3CO_2)_2Ba . 5H_2O$, krystallisiren in Blättchen. Das $C_4H_2S(CH_3)COCl$, bildet eine farblose, bei 218 bis 220° Flüssigkeit. Das *Amid*, $C_4H_2S(CH_3)CONH_2$, aus dem nd Ammoniumcarbonat dargestellt, krystallisirt in lan- ln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°.

ekel[1]) berichtete über *Thiophendisulfosäure* und die rgestellte *Thiophendicarbonsäure*. Behufs Darstellung en Säure wurde thiophenmonosulfosaures Bleioxyd (80 g) ender Schwefelsäure (100 g) vermischt, sodann die nasse, sobald dieselbe anfängt, schweflige Säure abzu- Wasser gegossen, die erhaltene Lösung mit Bleicarbo- igt und aus der Lösung des Bleisalzes durch Umsatz ncarbonat das *Kaliumsalz*, $C_4SH_2(SO_3K)_2 . H_2O$, erhal- elbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt dar- blosen, centimeterlangen Nadeln. In den Mutterlaugen war nur thiophenmonosulfosaures Kali enthalten. Das *lz*, $C_4SH_2(SO_3Na)_2 . 3H_2O$, durch Umsetzung des Baryum- Natriumcarbonat erhalten, bildet in Wasser leicht rahlig gruppirte Nadeln. Das *Baryumsalz*, $C_4SH_2(SO_3)_2Ba$ heidet sich in Blättchen oder derben Prismen aus, kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. nung der freien *Thiophendisulfosäure*, $C_4SH_2(SO_3H)_2$, Baryumsalz durch Schwefelsäure quantitativ zersetzt, rte Lösung mit Bleicarbonat gekocht und das klare ch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure bildet eine krystallinische Masse, welche sehr leicht löslich in d Alkohol ist. Das *Chlorid*, $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$, wird ammenreiben des Kaliumsalzes mit überschüssigem lorid unter Erwärmen und Eintragen der Reactions- Wasser erhalten und bildet weifse, seidenglänzende, rtig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 77,5°. *endisulfamid*, $C_4SH_2(SO_2NH_2)_2$, aus dem Chlorid und

886, 184.

Ammoniumcarbonat gewonnen, krystallisirt in flachen, derb
Prismen, welche in kaltem Wasser und Aether schwer, in heifs
Wasser leicht löslich sind und bei 211,5° schmelzen. Werd
gleiche Theile entwässertes Kaliumsalz und scharf getrockne
Kaliumcyanid zusammengerieben und je 10 g der Mischung
hitzt, so destillirt das rohe *Dicyanthiophen*, $C_4SH_2(CN)_2$, in Fo
eines mit Krystallen durchsetzten Oeles über. Das gereini
Nitril stellt kleine, weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 92
92,5° vor. Zur Darstellung der freien *Thiophendicarbonsäu*
$C_4SH_2(CO_2H)_2$, wurde das rohe Nitril mit alkoholischem K
fünf Stunden lang gekocht und das Kaliumsalz durch Salzsä
zersetzt. Um die beigemengte Monocarbonsäure zu entfernen, wu
das Säuregemenge der Destillation mit Wasserdampf unterwor
sodann der trockene Destillationsrückstand im Luftstrome
lange auf 150° erhitzt, bis keine Monocarbonsäure mehr su
mirte. Die Thiophendicarbonsäure wird als ein undeutlich k
stallinisches Pulver erhalten, welches in kaltem Wasser s
schwer, in heifsem Wasser und Aether etwas leichter löslich
Bei 300° schmilzt sie noch nicht, sublimirt aber theilweise.
ist identisch mit der Thiophendicarbonsäure von Bonz[1] u
Messinger[2]. Der *Methyläther*, $C_4SH_2(CO_2CH_3)_2$, krystallisirt
monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 145,5°, der *Aethyläth*
$C_4SH_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus Alkohol in langen, schönen Nadeln v
Schmelzpunkt 46 bis 47°. Das *Silbersalz*, $C_6SH_2O_4Ag_2$, w
durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat in weifs
Flocken gewonnen. Das *Baryumsalz*, $C_6SH_2O_4Ba.H_2O$, du
Kochen der wässerigen Säurelösung mit Baryumcarbonat erh
ten, scheidet sich undeutlich krystallinisch ab und ist schwer
kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Das *Calciums*
$C_6SH_2O_4Ca.3H_2O$, besitzt ähnliche Eigenschaften wie d
Baryumsalz.

C. Wehmer und B. Tollens[3] haben gefunden, dafs a
eigentlichen *Kohlehydrate* beim Kochen mit verdünnter Schwef
oder Salzsäure *Lävulinsäure* liefern. Ebenso geben die *Glycos*

---

[1] JB. f. 1885, 1378. — [2] Daselbst S. 1197. — [3] Ber. 1886, 707.

ımygdalin und Chondrin Lävulinsäure, dagegen Inosit, in, Phloroglucin, Santonin, Carmin, Gerbsäure, Piperin-seïn, Fibrin und Nackenband keine sicher nachweisbaren erselben.

edt[1]) erhielt *Acetylllävulinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, als Er Lävu-it dem $1^1/_2$ fachen der theoretischen Menge Essigsäure- einige Stunden lang auf 100° im Rohre erwärmte, entstandene Essigsäure und das überschüssige Essig-drid im Vacuum abdestillirte und den Rückstand aus Al-rystallisirte. Die Säure krystallisirt in centimeterlangen, ılichen Krystallen, welche bei 78 bis 79° schmelzen 40° (15 mm Druck) sieden. Wird dagegen die Acetyl- unter gewöhnlichem Druck destillirt, so spaltet sie ab und es entstehen α- und *β-Angelikalacton*[2]); durch g von Natriumcarbonat wird die Acetylverbindung in selbst nach mehrstündiger Einwirkung nicht verändert, Kochen tritt Verseifung ein. Auf Grund dieser Eigen-n man die Acetylllävulinsäure als Hydroxylacton der *linsäure*, $CH_3-C(O)(OC_2H_3O)-CH_2-CH_2(CO)$, auffassen.

I. Conrad und M. Guthzeit[3]) wirkt *Monochlorlävulin-* auf *Natriummalonsäureäther* unter Bildung des mit dem *ballylsäureäther* von Miehle[4]) isomeren *Esters*, CH_3CO $O_2C_2H_5)_2]-CH_2-CO_2C_2H_5$, ein. Durch Kochen des g) mit Barythydrat (25 g) und 400 ccm Wasser und des unlöslichen Baryumsalzes wird die freie *α-Carb-lglutarsäure*, $CH_3CO-CH[CH(CO_2H)_2]-CH_2-CO_2H$, als he Masse vom Schmelzpunkt 121 bis 124° erhalten. e *Ammoniumsalz* giebt mit Silbernitrat, Bleiacetat und rid Niederschläge. Das *Zinksalz* wird aus der wässe-g durch Alkohol in Flocken gefällt; beim Eindampfen e Lösung zu einer durchsichtigen Masse. Beim Er-60° spaltet die Säure Kohlensäure ab und liefert die *ırsäure*, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3CO)-CH_2-CO_2H$, vom

hem. **236**, 225. — [2] JB. f. 1885, 1380. — [3]) Ber. 1886, 42. — 688.

und Molekulargröfse der Tetrinsäure" [3]) ist
worden.

A. Denaro [4]) hat eine *Dichlorpyroschleim*
indem Er 50 g *Brenzschleimsäure-Aethyläther* (Sie
trockenem Chlorgas sättigte und das dickflüssige
product mit alkoholischem Kali im Verhältnifs
auf etwas mehr als 3 Mol. KOH in der Weise
Er die alkoholische Lösung des Aethers tropfen
Kalihydratlösung zufliefsen liefs. Der Alkoh
unter fortwährendem Zusatz von Wasser auf
verjagt und die wässerige Lösung nach dem
dünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich na
eine krystallinische Substanz (*A*) ausschied.
durch fractionirte Krystallisation aus Benzol
einen weniger löslichen vom Schmelzpunkt 134
aus einer Mischung von Brenzschleimsäure und
ductes bestand, und einen bei 167 bis 168° sc
getrennt werden. Letzterer, die *Dichlorpyroschle*
$-CO_2H$, bildet weifse Nadeln. Wird die Mutt
stanz (A) mit Aether ausgezogen und der ä
verdampft, so hinterbleibt ein krystallinische
stehend aus einer Mischung von Brenzschleimsäure
productes. Das *Baryumsalz*, $(C_5HCl_2O_3)_2Ba . 3$
matische Krystalle, das *Calciumsalz* $[(C_5HC$

. Hill und R. C. Sänger[1]) haben jetzt in einer um-
en Abhandlung die Resultate Ihrer Untersuchungen
nbrenzschleimsäuren[2]) zusammengestellt. Folgendes ist
gen. *δ-Monobrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt
84° ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in
enzol oder Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn und
ohlenstoff. Eine bei 16,5° gesättigte wässerige Lösung
22 Proc. an Säure. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ba$
ildet perlmutterglänzende, in heifsem Wasser leicht, in
asser schwer lösliche Blättchen; es löst sich in Wasser
3,36 Proc.[3]) auf. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ca.3H_2O$,
rt in kleinen, kugelförmig vereinigten Prismen, ist
slich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und
zu 1,06 Proc. bei 18°. Das *Silbersalz*, $C_5H_2BrO_3Ag$,
n in concentrisch gruppirten, schwer löslichen Täfelchen.
umsalz, $C_5H_2BrO_3Na$, scheidet sich in kleinen Nadeln,
msalz, $C_5H_2BrO_3K$, in Prismen, welche in Wasser leicht
nd, aus. Der *Aethyläther*, $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$, durch
g eines Gemenges von 4 Thln. Säure mit 4 Thln. ab-
kohols und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten,
bei 235° (767 mm Druck) resp. bei 133 bis 134°
siedendes Oel, welches beim Abkühlen zu farblosen
om Schmelzpunkt 17° erstarrt und das spec. Gewicht
20° hat. Das *Amid*, $C_5H_2BrO_2(NH_2)$, aus dem Aether
ntrirtem wässerigem Ammoniak erhalten, krystallisirt
nden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144 bis 145°,
em Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether
oform leicht löslich. Die δ-Säure nimmt trockenen
f auf und verwandelt sich in *δ-Monobrombrenzschleim-*
romid, $C_5H_3BrO_3.Br_4$, feine, weifse Nadeln, welche sich
chmelzen bei 173° zersetzen, in Alkohol und Aether
ich sind und durch Wasser zersetzt werden. Durch

Chem. 232, 42. — [2]) JB. f. 1883, 1091; f. 1884, 1147. —
ie Löslichkeitsbestimmungen sind auf wasserfreie Substanz

Salpetersäure (1 : 4) wird die δ-Säure bei 30 bis 35° zu Malein-säure, bei höherer Temperatur zu Fumarsäure oxydirt. Es werden von den Säuren ungefähr 60 Proc. des aus der Gleichung $C_5H_3BrO_3 + 2O + H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HBr$ berechneten Gewichtes erhalten. — Die *β-Monobrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 128 bis 129° wird durch Digeriren einer Auflösung von Dibrombrenzschleimsäure (2 Thln.) in wässerigem Ammoniak (4 Thle. concentrirtes Ammoniak und 14 Thle. Wasser) mit Zink-staub (1 Thl.) erhalten. Wasser von 20° löst 1,24 Proc. der Säure auf. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ba . H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen. Eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 2,11 Proc. Salz. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ca$. $3H_2O$, concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich zu 1,73 Proc. Das *Silbersalz*, $C_5H_2BrO_3Ag$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_5H_2BrO_3Na$, scheidet sich in kugelförmigen Aggregaten, das *Kaliumsalz*, $C_5H_2BrO_3K$, in Täfelchen aus. Der *Aethyläther*, $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$, krystallisirt in durchsichtigen concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 28°, siedet bei 235 bis 236° (768 mm Druck) und liefert mit concentrirtem Ammoniak das *Amid*, $C_5H_2BrO_2(NH_2)$, in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In wässeriger Lösung wird die β-Säure von Brom (3 Mol.) leicht angegriffen und giebt *Mucobromsäure*; von Salpetersäure (1 : 5) wird sie zu *Monobromfumarsäure* oxydirt. — Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Brenzschleimsäureäthyläther bildet sich kein Dibromid, sondern neben der δ-Monobrom- die beiden *Dibrombrenzschleimsäuren*. Alkoholisches Natron zersetzt das *Brenzschleimsäuretetrabromid* unter Bildung der Natriumsalze der beiden Dibrombrenzschleimsäuren; in der alkoholischen Mutterlauge findet sich neben viel δ-Monobrombrenzschleimsäure ein mit Wasserdämpfen überdestillirendes Oel, welches fractionirt in dem bei 59 bis 69° (17 mm Druck) siedenden Antheil zwei isomere *Dibromfurfurane*, in dem höher siedenden Antheil (94 bis 99°) einen festen, in flachen Nadeln krystallisirenden

$C_4H_3BrO_2$, vom Schmelzpunkt 77° und wahrscheinlich
rfuran enthält. — Die *β-δ-Dibrombrenzschleimsäure* vom
ınkt 168° löst sich zu 0,28 Proc. in Wasser von 20°.
umsalz, $(C_5HBr_2O_3)_2Ba . 4H_2O$, scheidet sich in fein
n Nadeln aus, und löst sich zu 0,1 Proc. in Wasser
Das *Calciumsalz*, $(C_5HBr_2O_3)_2Ca . 3H_2O$, krystallisirt in
ch gruppirten Prismen, löslich zu 0,3 Proc. bei 17°.
rsalz, $C_5HBr_2O_3Ag$, fällt in zu Büscheln vereinigten
s. Das *Natriumsalz*, $C_5HBr_2O_3Na . 2H_2O$, krystallisirt
Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_5HBr_2O_3K$, in langen,
ch gruppirten Nadeln. Beide Salze sind in kaltem
hwer löslich. Der *Aethyläther*, $C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$, schiefst
eist in flachen, büschelförmigen Prismen vom Schmelz-
bis 58° an; er siedet unter Zersetzung bei 271 bis 272°
Druck) und ist in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn,
Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und
hlenstoff. Das *Amid*, $C_5HBr_2O_2(NH_2)_2$, krystallisirt in
denglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 176°
cht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser,
iloroform und siedendem Benzol, fast unlöslich in
hlenstoff und Ligroïn. — *β-δ-Dibrompyromucylbromid*,
Br, wird bei der Einwirkung von trockenem Brom auf
msäure erhalten. Nach wiederholter fractionirter
des Reactionsproductes geht die Verbindung bei
5° (24 mm Druck) über und krystallisirt in kleinen
m Schmelzpunkt 45 bis 46°, welche in Alkohol, Aether,
und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. —
nbrenzschleimsäure vom Schmelzpunkt 191 bis 192°.
keit der Säure in Wasser von 20° beträgt 0,21 Proc.
nsalz, $(C_5HBr_2O_3)_2Ba . 3H_2O$, bildet flache, concentrisch
Nadeln und löst sich zu 0,36 Proc. bei 20°. Das
, $(C_5HBr_2O_3)_2Ca . 5H_2O$, krystallisirt in zu Büscheln
Nadeln und ist bei 20° zu 0,16 Proc. löslich. Das
z, $C_5HBr_2O_3Na . 2H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln,
aliumsalz, $C_5HBr_2O_3K$, flache Prismen, sind in kaltem
mlich schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_5HBr_2O_3Ag$,

fällt in kleinen, büschelförmigen Nadeln aus. Der *Aethyläth*
$C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$, krystallisirt in feinen, bei 67 bis 68° schmelz
den Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Ben
Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und heifsem Alkohol, ziemlich sch
löslich in kaltem Alkohol. Das *Amid*, $C_5HBr_2O_2(NH_2)$, bil
glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° und ist lei
löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Chloroform u
Benzol, spurenweise in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Bei
Einwirkung von Bromwasser auf die β-γ-Säure wurde au
Tetrabromfurfuran noch *Dibrommaleïnsäurealdehyd*, $C_4H_2Br_2$
gewonnen, welcher in langen, dünnen Prismen vom Schme
punkt 89 bis 90° krystallisirt, in kaltem Wasser und Ligr
sich schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht l
und durch Oxydation in Mucobromsäure übergeht. — Bei
Darstellung der *Tribrombrenzschleimsäure* aus dem δ-Mo
brombrenzschleimsäuretetrabromid tritt *Tribromfurfuran* a
$C_5H_3Br_5O_3 = C_4HBr_3O + CO_2 + 2HBr$. Die Löslichke
bestimmung der Tribrombrenzschleimsäure ergab 0,072 Pr
in Wasser von 19°. Ihr *Baryumsalz*, $(C_5Br_3O_3)_2Ba.3H_2O$, bil
feine, dendritische Nadeln, welche zu 0,19 Proc. bei 20° lösl
sind; das *Calciumsalz*, $(C_5Br_3O_3)_2Ca.4H_2O$, büschelförmig v
zweigte Nadeln mit einer Löslichkeit von 0,57 Proc. bei 2
Das *Silbersalz*, $C_5Br_3O_3Ag$, ist ein krystallinischer, kaum löslic
Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_5Br_3O_3Na.H_2O$, krystallisirt
feinen, wolligen Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_5Br_3O_3K.H_2O$,
kugelförmig gruppirten Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_5Br_3O_3(C_2$
bildet rechtwinkelige, bei 104° schmelzende Prismen, welche s
leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwe
in Ligroïn und heifsem Alkohol lösen. Das *Amid*, $C_5Br_3O_2(N$
stellt feine, bei 222 bis 223° schmelzende Nadeln vor; es l
sich leicht in heifsem Alkohol, schwerer in Aether, Chlorof
und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligr

W. H. Perkin jun. [1]) hat weitere Beweise für die Constitut
der *Trimethylendicarbonsäure* (1,1) beigebracht [2]). Die Einwirk

---

[1]) Ber. 1886, 1049. — [2]) JB. f. 1884, 1084; f. 1885, 1391.

ylchlorid und Natriumäthylat auf Trimethylendicarbon-
r wurde auch nach der von Fittig und Marburg[1])
agenen Methode vorgenommen und hierbei gefunden,
n Benzylvinylmalonsäureäther entsteht. Es ist also
tig, ob man zum Dicarbonsäureäther zuerst Benzylchlorid
Natriumäthylat oder zum Natriumäthylat den Dicarbon-
r und dann Benzylchlorid zusetzt. Ferner hatte auch
mont[2]) gefunden, dafs die Trimethylen- und Tetra-
licarbonsäuren sich wie disubstituirte Malonsäuren
, nämlich bei der Behandlung mit Salpetersäure keine
ure entwickeln. Auch die physikalische Untersuchung
thyläthers (von J. H. Gladstone) zeigt, dafs die Trime-
rbonsäure kaum eine Vinylmalonsäure sein kann, sondern
ttigte Säure ist. Spec. Gewicht = 1,0708[3]). Licht-
vermögen für A = 1,4351, für D = 1,4399 und für
54. Spec. Refraction für A = 0,4063; spec. Dispersion
= 0,019. Brechungsäquivalent A = 75,57[4]). Für die
he Temperatur ist das spec. Gewicht des Trimethylen-
iureäthers $d\,\frac{15^0}{15^0}$ = 1,06455, die magnetische Rotation:
ation = 0,9434; Mol.-Rotation = 9,166[5]).

n Romburgh[6]) stellte die *Methylisopropylessigsäure*,
$(C_3H_7)-CO_2H$, dar. Der dazu nöthige Methylacetessig-
de als Flüssigkeit vom Siedepunkt 184 bis 185° und
icht 1,001 bei 15° erhalten. Isopropyljodid wirkt auf
ethylacetessigester fast gar nicht ein, wohl aber gelingt
ethylisopropylacetessigester zu erhalten, wenn man erst
odid und dann Methyljodid in geeigneter Weise auf
ster reagiren läfst. Durch Verseifung dieses *Methyliso-
ssigäthers*, welcher eine farblose Flüssigkeit vom Siede-
bis 210° und vom spec. Gewicht 0,971 bei 17° bildet,

1885, 1394. — [2]) Daselbst, S. 1317. — [3]) Die Messungen geschahen
) Das berechnete Brechungsäquivalent eines gesättigten Körpers
rmel $C_9H_{14}O_4$ ist 75,6. — [5]) Die berechnete Mol.-Rotation einer
Verbindung $C_9H_{14}O_4$ wäre 8,84. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-

mit starker Kalilauge wird die freie *Säure* als eine bei 189 bis 1 siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,928 bei 15° gewonn Ihr *Silbersalz* und *Calciumsalz* bilden Nadeln. Das *Methyl propylacetamid*, $C_6H_{13}NO$, entsteht beim Erhitzen des Ammoniu salzes auf 230° und bildet farblose Krystalle vom Schmelzpu 129°, welche in Wasser, Alkohol, Aether und kochendem Ben löslich sind und sehr leicht sublimiren. *Methylisopropylacet* $CH_3-CO-CH(CH_3)(C_3H_7)$, welches bei der Verseifung des Meth isopropylacetessigesters als Nebenproduct gleichzeitig entst siedet bei 135 bis 136° und hat das spec. Gewicht 0,815 bei 2 es verbindet sich weder mit Natriumdisulfit noch mit Phen hydrazin und riecht stark nach Menthol. Die Methylisoprop essigsäure wurde auch noch aus der Methylisopropylmalonsä erhalten. Durch Methylirung des Isopropylmalonsäureäth (Siedepunkt 213 bis 215° bei 755 mm Druck) wird *Methylisoprop malonsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 221° bei 753 mm Druck u spec. Gewicht 0,99 bei 15°) gewonnen, welcher bei der Verseifu *Methylisopropylmalonsäure* in compacten Krystallen vom Schme punkt 124° liefert. Ihr *Calciumsalz* ist kaum löslich in heifs Wasser. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen Niederschlag. Erhi man die Säure, so destillirt bei 200° *Methylisopropylessigsäure* üb

Die *Allylmalonsäure* krystallisirt nach Th. Liweh[1]) mo symmetrisch. $a : b : c = 1,3506 : 1 : 0,6673$. Winkel: $\beta = 46°$ Formen: $b = \infty P$ (010), $m = \infty P$ (110), $g = P \infty$ (01 Eine positive Pyramide o tritt stets hemiëdrisch auf. Wink (010) : (01$\bar{1}$) = 64° 14′; (110) : (0$\bar{1}$1) = 81° 54′; (010) : (1 = 45° 40′.

C. A. Bischoff und C. Rach[2]) haben jetzt Ihre Unt suchungen über *Hydropyrocinchonsäure (sym. Dimethylbernste säure*[3]) ausführlicher mitgetheilt. Zur Methylirung des Propen tricarbonsäureesters wurde zu einer Lösung von 5,4 g Natri in 100 g Alkohol 61 g des Esters und 33,3 g Jodmethyl un Abkühlung zufliefsen gelassen und das Reactionsgemisch da

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 154. — [2]) Ann. Chem. 234, 54. — [3]) JB. f. 1 1401.

eit auf dem Wasserbade erwärmt. Der erhaltene *thyläthenyltricarbonsäureäther*, $C_{13}H_{22}O_6$, siedet bei 268 bis hat das spec. Gewicht 1,0745 bei 15°. Durch Verseifung s mit Kalilauge (1 : 2) unter Zusatz von Alkohol wurde *imethyläthenyltricarbonsäure*, $C_7H_{10}O_6$, in weifsen Krystall-rhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und ad schmilzt zwischen 156 und 158°. Das *Baryumsalz*, Ba_3, ist ein weifser, amorpher, schwer löslicher Nieder-las *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3$, ist weifs, feinpulverig 'asser ziemlich leicht löslich. Wird die Säure so lange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann der l in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet, bleiben glänzende, vierseitige Täfelchen des *Dimethyl-äureanhydrids*, $C_6H_8O_3$ [1]), vom Schmelzpunkt 87°. Das löst sich in heifsem Wasser auf und aus der Lösung rt die *Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, heraus. Ihr *lz*, $C_6H_8O_4Ca . 2H_2O$, erscheint in Prismen; das *Silber-* O_4Ag_2, ist ein weifser, krystallinischer, lichtbeständiger ag. Die Angaben von von Hardmuth [2]) über diese l, als auf nicht genügend gereinigtes Material be-nzuverlässig. Die Synthese der Dimethylbernsteinsäure ssigester wurde wiederholt und ergab dieselbe Säure lem Malonsäureester. Zur Darstellung der Dimethyl-iure aus *Dimethylacetylentetracarbonsäureäther*, $C_{16}H_{26}O_8$, losen Oel vom spec. Gewicht 1,114 bei 15° und Siede- bis 254° bei 170 mm Druck, wurde der Ester mit verseift und die erhaltene Säure längere Zeit auf 170° urch Lösen des Rückstandes, des Dimethylbernstein-lrids in heifsem Wasser und Verdunsten der Lösung ethylbernsteinsäure zu gewinnen. Wird die Methylirung entetracarbonsäureesters in alkoholischer Lösung statt her vorgenommen und das erhaltene Reactionsproduct, erseift, so erhält man nur *Monomethylbernsteinsäure*, m Schmelzpunkt 112°, welche *Brenzweinsäureanhydrid*

---

liesen JB. S. 1389. — [2]) JB. f. 1878, 726.

lieferte. Die *Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsä* *äthers*, $C_{14}H_{20}Na_2O_8$, wird auf Zusatz von Natriumäthylat einer durch Eis und Kochsalz gekühlten alkoholischen Lös des Esters als feiner, pulveriger Niederschlag erhalten. Erh man diese Verbindung mit Jodmethyl auf 150 bis 170° mehr Stunden hindurch, so entsteht Dimethylacetylentetracarbonsä ester, welcher durch Verseifung und darauf folgende Destillat des Productes Dimethylbernsteinsäure lieferte. Die bei anderen Synthesen der Dimethylbernsteinsäure, in der Einwirk von Jod oder von Chlormethylmalonsäureester auf Methylnatriu malonsäureester bestehend, führen zwar zur Bildung der Sä eignen sich aber nicht zur Darstellung gröfserer Mengen.

Th. Liweh [1]) führte die krystallographische Untersuchung *asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2=C(CO_2H)-CH$ CO_2H, aus. Das System ist asymmetrisch. $a : b : c = 2{,}02$ $1 : 1{,}909$. Winkel: $\alpha = 118^0\ 36'$; $\beta = 95^0\ 16'$; $\gamma = 101^0$ Beobachtete Formen: $c = 0P\,(001)$, $r = {}_1\bar{P}_1\,(\bar{1}01)$, $o = \frac{1}{5}P_1\,(1$ $a = \infty P\infty\,(100)$, $b = \infty\breve{P}\infty\,(010)$, $q = {}^1\breve{P}_1\infty\,(01\bar{1})$. Fundamentalwinkel waren: $(001):(010) = 59^0\ 29'$; $(001):(1$ $= 77^0\ 42'$; $(100):(010) = 74^0\ 24'$; $(001):(0\bar{1}1) = 69^0$ $(001):(\bar{1}01) = 30^0\ 0'$.

C. Soret [1]) hat einige Derivate der *asymmetrischen Dimeth* *bernsteinsäure* krystallographisch untersucht. Das *saure Natri* *salz*, $[C_6H_9O_4Na]_2 . 7\,H_2O$, krystallisirt monoklin. $a : b : c$ $1{,}8365 : 1 : 4{,}180$. Winkel $zx = 90^0\ 43'$. Flächen: (001), s entwickelt, (100), (101), $(\bar{1}01)$, (110), $(\bar{4}47)$. Winkel: $(001):(1$ $= 89^0\ 17'$; $(001):(\bar{1}01) = 66^0\ 53'$; $(110):(\bar{1}10) = 57^0\ 8'$. optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. Die Spaltbark ist parallel (001). — Das *Imid*, $C_6H_9NO_2$, zeigt monoklines Syst $a : b : c = 2{,}0683 : 1 : 3{,}2664$. $zx = 92^0\ 6'$. Zwei Kryst formen wurden beobachtet; die eine in hexagonalen Blättch mit (100), $(\bar{1}11)$, (101); die andere erscheint in langen Krystall

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 151. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 465.

Flächen (001), ($\bar{1}$01), (647). Winkel: (001) : (100) =
(001) : ($\bar{1}$11) = 75° 26′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) = 65° 41′. Die
r optischen Axen ist die Symmetrieebene. Spaltbarkeit
1). — Das *Baryumsalz*, $[C_6H_8O_4Ba]_2 . 5H_2O$, der sym-
n Dimethylbernsteinsäure besitzt monoklines System.
1,60 : 1 : 1,7090. $zx = 97° 26'$. Flächen: (001), (111), ($\bar{1}$11),
Vinkel: (001) : (111) = 60° 20′; (001) : ($\bar{1}$11) = 66° 40′;
11) = 56° 55′.

es methylvinaconsaures Silberoxyd krystallisirt nach
k[1]) monosymmetrisch. $a : b : c = 1{,}023 : 1 : 1{,}0754$.
$\beta = 79° 36'$. Beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110),
hend, $n = \infty P_2$ (120), $q = P\infty$ (011). Winkel:
89° 40′; $m : q = 58° 5'$; $q : q = 74° 2'$. Die Krystalle
kommen spaltbar nach $0P$ (001).

I. Perkin jun.[2]) machte eine Mittheilung über *Tetra-icarbonsäure* (1,2). Bei der Darstellung der Trimethylen-äure [3]) bildet sich stets eine kleine Menge von *Butan-racarbonsäureäther*, $C_{16}H_{26}O_8$, nach der Gleichung
$CO_2C_2H_5)_2 + (CH_2)_2Br_2 = 2NaBr + (CO_2C_2H_5)_2{=}CH-$
$H{=}(CO_2C_2H_5)_2$. Zur Isolirung des Aethers wird das ct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natrium-eäther so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch pfen übergehen, sodann der Rückstand mit Aether und das nach dem Verdunsten des letzteren zurück-Oel im Vacuum fractionirt. Der Aether ist eine dicke, lüssigkeit vom Siedepunkt 275 bis 280° (225 mm Druck). Malonsäureäther wurden nur 10 g des oben genannten ewonnen. Die freie *Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäure* wird erseifung ihres Aethers mit alkoholischem Kali, Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und Zersetzung lzes durch Schwefelwasserstoff als farbloser, allmählich sch werdender Syrup, welcher in Wasser, Alkohol und cht löslich ist, gewonnen. Die Analyse des *Silbersalzes*,

---

chr. Kryst. 12, 446. — [2]) Ber. 1886, 2038. — [3]) JB. f. 1884, 1080.

$C_8H_6O_8Ag_4$, stimmt mit der Formel überein. Erhitzt man di Säure auf 200°, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäu (2 Mol.) *Adipinsäure* (Schmelzpunkt 146 bis 148°). Vermisc man die ätherische Lösung des Butantetracarbonsäureäthe (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.), so scheidet sich d *Dinatriumverbindung* $C_{16}H_{24}Na_2O_8$ des Aethers in farblos Flocken aus. Läfst man dann zu diesem Gemenge Brom (1 Mo tropfenweise unter Abkühlung zufliefsen, versetzt mit Wass hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet, so hinterblei *Tetramethylentetracarbonsäure - Aethyläther*: $(CO_2C_2H_5)_2=CNa$ $(CH_2)_2-CNa=(CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2NaBr + (CO_2C_2H_5)_2$ $\overline{C-(CH_2)_2-C}=(CO_2C_2H_5)_2$. Zur Gewinnung der freien *Tetramethyle tetracarbonsäure*, $C_8H_8O_8$, verseift man den Aether mit alkoholische Kali, führt das Kaliumsalz in das Bleisalz über und zerse letzteres durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bildet eine farblo krystallinische Masse, welche bei 145 bis 150° schmilzt u sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Ben und Ligroïn löst. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und *Tetramethylendicarbonsäu* (1,2)$C_6H_8O_4$. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man eine mäf concentrirte Lösung der Tetracarbonsäure im Rohr zwei Ta lang auf 180 bis 200°, dampft den Rohrinhalt ein und ätherifi den Rückstand. Der erhaltene *Tetramethylendicarbonsäureäther*, ei farblose, bei 238 bis 242° siedende Flüssigkeit, liefert beim Ve seifen mit alkoholischem Kali die freie Säure. Letztere krystallis aus Wasser in farblosen, federähnlichen Krystallen vom Schme punkt 130° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie d Tetracarbonsäure. Das *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$, ist ein schw löslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* scheidet sich in g ausgebildeten, sechsseitigen, durchsichtigen Tafeln aus, welche kaltem und heifsem Wasser schwer löslich sind. Erhitzt m die Säure auf 300°, so geht sie in ihr *Anhydrid*, $C_6H_6O_3$, üb Dasselbe schmilzt bei 76 bis 78° und ist in Aether und Benz schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird es mit Resorcin a 250° erhitzt, so erhält man eine Schmelze, welche, in ammonia haltigem Wasser gelöst, die Fluoresceïnreaction zeigt.

P. Bradley[1]) hat die *Thiënylglyoxylsäure* und *deren* einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Säure ıch der von Biedermann angegebenen Methode aus *ıon* dargestellt. Letzteres wird erhalten, indem man chung von 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und g Petroleumäther langsam in 100 bis 150 g Petroleum- lcher 50 g Aluminiumchlorid suspendirt enthält, ein- äſst. Die Ausbeute an Acetothiënon kommt der hen fast gleich. Die bei der Oxydation des Aceto- rhaltenen β-Thiophen- und Thiënylglyoxylsäure wurden ırtielle Sättigung mit Soda von einander getrennt[2]). hen Flieſspapier abgepreſste neue Säure schmilzt bei 58 ieim Stehen über Schwefelsäure nimmt sie 1 Mol. Wasser hat dann den constanten Schmelzpunkt 91,5°. Ihr *lz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Ca.2H_2O$, bildet sehr dünne elche an der Luft ihr Wasser verlieren. Das *Baryum-* $I_3S-CO-CO_2)_2Ba.H_2O$, krystallisirt ebenfalls in sehr cht löslichen Nadeln, welche an der Luft verwittern. *rsalz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Cu.2H_2O$, krystallisirt aus ziemlich leicht löslichen grüngelben Prismen. Das $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Zn.2H_2O$, bildet groſse, schwach Prismen, das *Silbersalz*, $C_4H_3S-CO-CO_2Ag.H_2O$, sen, amorphen, am Lichte sich bräunenden Nieder- 'ahrscheinlich ist das im Silbersalze und der freien ıaltene Wasser nicht Krystall-, sondern Hydratwasser. *läther*, $(C_4H_3S)CO-CO_2CH_3$, schmilzt bei 28,5°; der , $(C_4H_3S)CO-CO_2C_2H_5$, bildet ein wohlriechendes Oel, i — 20° noch nicht erstarrt und bei 264 bis 265° ıter theilweiser Zersetzung siedet. Bei der Einwirkung ıorchlorid auf Thiënylglyoxylsäure wurde *β-Thiophen-* *l* erhalten; ihr *Amid*, $(C_4H_3S)CO-CONH_2$, läſst sich ıt aus einem Ester und concentrirtem wässerigem Am- vinnen. Es bildet schneeweiſse Nadeln, welche bei 88° und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether

[1]) 886, 2115. — [2]) Thiënylglyoxylsäure fällt zuerst aus.

salzsauren Hydroxylamins versetzt. Sie schmil
theilweiser Zersetzung, löst sich in concentrir
mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salpe
und giebt mit Phenol und Schwefelsäure ein
die bald in das tiefste Blau übergeht.
giebt das Ammonsalz eine Rothfärbung.
$(C_4H_3S)C(NOH)CO_2Ag$, ist ein weifser, amor
Das *Baryumsalz*, $\{[(C_4H_3S)C(NOH)CO_2]_2Ba\}_2$.
feine, büschelförmig vereinigte Nadeln.
$(C_4H_3S)C(NOH)CO_2CH_3$, aus Säure und M
gestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nad
punkt 104 bis 105°, der *Aethyläther*, (C_4H_3S)
in bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln. Di
sind befähigt, ein zweites Alkoholradical u
disubstituirten Estern aufzunehmen. *Thiën*
$(C_4H_3S)C(NH_2)CO_2H$, wird durch Reduction d
säure mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. D
$(C_4H_3S)C(NH_2.HCl)CO_2H$, scheidet sich auf Z
zur concentrirten wässerigen Lösung in glän
ab. Die freie Säure wird durch Zersetzung des
mit einer concentrirten Lösung von Natriumac
oder Körnchen gewonnen. Sie schmilzt bei 2
Zersetzung. Das *Kupfersalz*, $[(C_4H_3S)C(NH_2)CC$

bei 200° als dickes, bald krystallisirendes Oel destillirt. hitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in ure zurückverwandelt. Das aus Cyanwasserstoff und ure entstehende *Cyanvalerolacton*, $C_6H_7NO_2$, bildet bei elzende Krystalle.

Th. Liweh [1]) krystallisirt die *α-Methylcarbobutyrolacton-*

$H_2(O)-CH_2-C(CH_3, CO_2H)(CO)$, monosymmetrisch. = 1,7354 : 1 : 1,1688. Winkel: $\beta = 87^{0} 8'$. Formen: (011), $m = \infty P$ (110). Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 120° 3'; 1$\bar{1}$) = 81° 10'; (011) : (110) = 48° 5'.

zybytek [2]) machte Mittheilung über die *Dioxyadipin-* Zur Darstellung derselben wurde das bei 125 bis 126° de *Erythritdichlorhydrin* (1 Mol.) mit Cyankalium (etwas ol.) und der fünffachen Gewichtsmenge 80 procentigen im Rohre vier bis sechs Tage lang auf 100° erwärmt, ionsproduct mit Alkohol behandelt, vom abgeschiedenen m abfiltrirt und während fünf bis sieben Tage mit gekocht. Das aus dem Kaliumsalze durch Ansäuern säure und fractionirtes Fällen mit Bleiacetat erhaltene vurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und so die insäure gewonnen. Die Säure, welche nicht vollsändig rren gebracht werden konnte, besitzt einen angenehm schmack und ist in Wasser und Alkohol leicht, in gegen schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich treten des Geruches von gebranntem Zucker. Das *iumsalz*, $C_6H_9O_6K$, entsteht durch Sättigung der Säure- t Kaliumcarbonat und scheidet sich als Oel aus, das en unter Alkohol in feinen, an der Luft zerfliefslichen ystallisirt. Das *Cadmiumsalz*, $C_6H_8O_6Cd.4H_2O$, aus msalze mittelst Cadmiumacetat gefällt, bildet ein weifses, allinisches Pulver. Das analog erhaltene *Bleisalz*, $2H_2O$, ist ein weifses, amorphes, in Wasser unlösliches as *Baryumsalz*, $C_6H_8O_6Ba.2H_2O$, und das *Calciumsalz* t löslich. Die *Dioxyadipinsäure*, welcher die Formel

---

hr. Kryst. 12, 151. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 873. — [3]) JB. f. 1884, 936.

lichst starken Methylaminlösung und läfst ü
stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen w
Citrotrimethylamids, $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$, aus. Es
löst sich leicht in kaltem Wasser und wird d
Salzsäure auch in der Hitze nicht merkbar ver
naphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$, wi
einer Mischung von Citronensäure (1 Mol.) u
(3 Mol.) während mehrerer Stunden auf 140 bis
stallisiren der zähen braunen Masse aus Ei
sechsseitigen Blättchen erhalten. Es schmilzt
nicht löslich in Wasser und Salzsäure, sc
β-Citrotrinaphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entst
Diamin mit noch 1 Mol. Naphtylamin auf 15
Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält m
skopischen, prismatischen Krystallen, welche b
und nicht in Wasser, leicht löslich jedoch in
wird weder von Alkalien, noch von Säuren ange
naphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, erhä
Dinaphtylamid durch sechsstündiges Erhitzen n
concentrirtem Ammoniak auf 170°. Die Säure k
kohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln
172° und löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wa
$C_{26}H_{21}N_2O_5Ag$, hält sich an der Luft ziemlich

rosa gefärbten Warzen ab, welche bei 89° schmelzen und
ol, Aether, Nitrobenzol und Wasser leicht, in Benzol
slich sind. *α-Citrodinaphtylamid*, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$,
h stets beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und
min bei 140 bis 150°. Es krystallisirt aus Benzol in sechs-
Blättchen vom Schmelzpunkte 194° und ist in Alkohol,
itrobenzol und Eisessig leicht, in Salzsäure nicht löslich.
naphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, wird wie das β-Amid
t. Es zeigt eine mikroskopisch-krystallinische Structur
ischen Prismen, schmilzt bei 129° und wird durch Säuren
lien nicht verändert. *α-Citrodinaphtylaminsäure*, $C_6H_5O_4$
$C_{10}H_7)_2$, bildet sich wie die β-Verbindung und krystallisirt
ol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkte 149°.
rsalz, $C_{26}H_{21}N_2O_5Ag$, ist in Wasser schwer löslich.

olpert[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniſs der *Glucon-
ntaacetylgluconsäure-Aethyläther* wurde aus dem Chlor-
ylester mit Acetylchlorid dargestellt. Er ist leicht
Alkohol und Aether, schwer in heiſsem sowie unlös-
altem Wasser und bildet weiſse Krystallbüschel vom
nkte 103,5°. Die Acetylbestimmung wurde nach den
von Herzfeld[2]) ausgeführt. Die Alkalisalze der
re konnten aus verdünntem Alkohol in krystallisir-
tande erhalten werden; das Ammoniumsalz in Form von
das Kaliumsalz in Nadeln. Die nach der Vorschrift
ig[3]) dargestellte *Paragluconsäure* liefert ein Ammonium-
nes denselben Habitus zeigt, wie das Ammoniumsalz
nlichen Gluconsäure. Das Calcium- und Baryumsalz
luconsäure krystallisiren ebenfalls und unterscheiden
iner Weise von den entsprechenden Salzen der Glucon-
s Calciumsalz enthält 1 Mol. Wasser, das Baryumsalz,
le Blättchen, 3 Mol. Krystallwasser. Die Acetylver-
eigt denselben Schmelzpunkt, wie die aus Gluconsäure
Verbindung und ist mit derselben vollkommen identisch.
it die *Nichtexistenz* der Paragluconsäure erwiesen.

1886, 2621. — [2]) JB. f. 1883, 1363. — [3]) JB. f. 1880, 819.

Nach H. Thierfelder[1]) wird die *Glykuronsäure* durch Br… in *Zuckersäure* umgewandelt. Dadurch ist die nahe Beziehu… der Glykuronsäure zum Traubenzucker, sowie die Anwesenh… einer Aldehydgruppe in derselben bestätigt.

F. Tiemann und R. Haarmann[2]) haben die *Isozuck… säure*[3]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Für d… Darstellung der Säure aus salzsaurem Glucosamin wurden nähe… Angaben gemacht. Die Ausbeute an krystallisirter Isozucke… säure beträgt nur etwa 10 Proc. des Ausgangsmaterials. Die Is… zuckersäure dreht die Polarisationsebene nach rechts. $\alpha_{[D]}^{20^0} = 46,$… in einer Lösung von 4,267 Proc. und vom specifischen Gewich… $d_4^{20} = 1{,}01689$. Das optische Drehungsvermögen der Säure wi… auch durch längeres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung a… höhere Temperatur nicht verändert. Das primäre *Kaliumsa…* $(C_6H_9O_8K)_2 . H_2O$, krystallisirt in schönen, in Wasser leic… löslichen Prismen. Das secundäre *Ammoniumsalz*, $C_6H_8O_8(NH$… wird durch wiederholtes Eindampfen der Säure mit Ammoni… in Nadeln erhalten. Die secundären Erdalkalisalze gewinnt m… durch Kochen der Isozuckersäure mit Wasser und den e… sprechenden Carbonaten. Sie werden aus ihrer wässerigen Lösu… durch Alkohol als amorphe, weifse, an der Luft zerfliefslic… Niederschläge gefällt. Das *Bleisalz*, $C_6H_8O_8Pb . 2H_2O$, krystallis… in Nadeln. Eine Auflösung des *Diäthyläthers* (5 g) in 100 c… Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung von 3,55°. Löst man d… Aether in alkoholischem Ammoniak und läfst die Lösung ein… Zeit stehen, so scheidet sich das Esoanhydrid des *Isozuckersäu… diamides*, $C_4H_4O(OH)_2(CONH_2)_2$, in Krystallen aus. Es schmilzt b… 226°, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, f… gar nicht in Chloroform und Benzol. Eine Auflösung von … des Amids in 100 ccm Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung v… 0,716°. Durch Kochen des Amides mit Salzsäure wird es wied… in die Säure verwandelt. Erhitzt man den Diäthyläther m… einer zur Auflösung desselben in der Hitze eben ausreichend…

---

[1]) Ber. 1886, 3148. — [2]) Ber. 1886, 1257. — [3]) Chem. Centr. 1886, … (Ausz.).

ınilin drei bis vier Stunden hindurch, so erhält man das drid des *Isozuckersäuredianilides*, $C_4H_4O(OH)_2(CONHC_6H_5)_2$, ɪn, in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol schwer , in Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte ie Isozuckersäure (5 g) wird durch Jodwasserstoffsäure n spec. Gewicht 1,67) und rothen Phosphor (2 g) bei 150° zu normaler *Adipinsäure* reducirt. Die krystallo- ıe Untersuchung der Adipinsäure, von A. Fock aus- ergab: System wahrscheinlich monosymmetrisch. Formen:)10), $0P$ (001), ∞P (110). Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 24^{0}40'$; $\beta = 73^{0}$. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrie-)igerirt man den Isozuckersäureäther mit überschüssigem orid während einer Stunde, so entsteht *Tetraacetyliso- ıre-Diäthyläther*, $(CH-OC_2H_3O)_4=(CO_2C_2H_5)_2$, in weifsen ʼom Schmelzpunkte 47°, welche von Wasser, Alkohol, nd Chloroform leicht aufgenommen werden. Die Ver- ɛersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Essig- ır Bestimmung des Acetylgehaltes wurde der Aether mit ınd Magnesiahydrat 24 Stunden lang gekocht und die ; gegangene Magnesia bestimmt. Durch diese Versuche Isozuckersäure als *Tetraoxyadipinsäure* charakterisirt. ıckersäure löst sich unter Salzsäureentwickelung in sigem Acetylchlorid und nach dem Abdestilliren des ɔrides bleibt eine bei 101° schmelzende Substanz zu- ɜhe beim Erhitzen mit Wasser in Isozucker- und Essig- palten wird. Als einmal die ätherische Lösung dieser mit Wasser ausgeschüttelt wurde, hinterblieb beim ɜn Verdunsten des Wassers die *Acetylverbindung* der H–$OC_2H_3O)_4(CO_2H)_2 . H_2O$.

liani [1]) erhielt *Aethyl-n-propylessigsäure*, $C_7H_{14}O_2$, indem der Methode von Conrad und Limpach [2]) Aethyl- ɜetessigester darstellte, letzteren auf 145° erhitzte und kgebliebene Oel mit Kalilauge (6 Thle. KOH, 1 Thl. ıd 1 Thl. absoluten Alkohol) verseifte. Das aus dem

1886, 227. — [2]) JB. f. 1878, 706.

Kaliumsalze abgeschiedene Oel lieferte nach wiederholter Des lation die reine Aethylpropylessigsäure als ein bei 209,2° (co siedendes, farbloses Oel. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca . 2H$ wird in weichen Nadeln erhalten. Seine gesättigte Lösung tr sich beim Erhitzen. Das *Strontiumsalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Sr . 2H_2O$, bi kleine, farblose, stark glänzende Prismen. Das *Baryumsalz* k stallisirt in dendritisch verzweigten Nadeln, das *Silbersalz* feinen verfilzten Nadeln. Das in Wasser schwer lösliche *Blei* $(C_7H_{13}O_2)_2Pb . 3H_2O$, wird in centimeterlangen Nadeln, das *Kup salz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$, in dunkelgrünen, zu Krusten vereini Warzen erhalten.

Zd. H. Skraup[1]) findet, dafs sich die *Farbenreactio* welche Eisenvitriol mit den *Carbonsäuren* der *Pyridin-* und *Chin* reihe giebt, zur Beurtheilung ihrer Constitution verwenden las Bei gleicher Concentration der Lösungen dieser Säuren fa die Färbungen, wenn man so viel Eisenlösung hinzusetzt, bis der Farbenton nicht mehr ändert, stets gleich aus; bei e Lösung von 8 bis 10 mg in 2,5 bis 3 ccm entsteht eine rothg Färbung. Die Reactionen, mit den Pyridincarbonsäuren ausgefü ergeben, dafs die Rothfärbung überall eintritt, wo eine Carbo gruppe in α-Stellung vorhanden ist. Diese Regelmäfsigkeit durch den Eintritt von Seitenketten (Methyl, Phenyl, Pyridyl nicht gestört. Die Chinolincarbonsäuren verhalten sich mit Pyridincarbonsäuren gleich; diejenigen Carbonsäuren aber, d Carboxylgruppe im Benzolkerne sich befindet, zeigen niemals Rothfärbung, doch ist bei ihnen die o-Stellung durch r Fällungsreactionen der Neutralsalze charakterisirt.

W. Roser[2]) hat in Seiner Untersuchung über *Pyridincar säuren* die Chinolin-, Nicotin-, Pyridintricarbon- und Cinchom säure der Einwirkung von Jodmethyl bei 100° unterworfen. Nicotinsäure liefert das *Nicotinsäuremethyljodid*; die *Chin säure* spaltet gleichzeitig Kohlensäure ab und giebt dass Methylammoniumjodid. Aus *Pyridintricarbon-* und *Cinchome säure* entsteht bei der Behandlung mit Jodmethyl *Apophy*

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 210. — [2]) Ann. Chem. 234, 116.

$_{}H_7NO_4 . H_2O$. Die Bildung dieser Säure aus Pyri-
onsäure findet in den Gleichungen $C_5H_2N(CO_2H)_3$
$= C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J$ und $C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J$
$-C_5H_3(CO_2H)N-CH_3 + CO_2 + HJ$ ihren Ausdruck.
hyllensäure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei
41°, bei langsamem Erhitzen schon bei 219° schmelzen
'asser bei 120° verlieren. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6NO_4)_2Ba$;
sser sehr leicht löslich. Die krystallographische Unter-
les Salzes, von R. Brauns ausgeführt, ergab: System
l. $a : b : c = 0,9607 : 1 : 1,4643$. Winkel: $(111):(1\bar{1}1)$
; $(111) : (\bar{1}11) = 76^{0}51'$; $(111) : (11\bar{1}) = 61^{0}10'$. Das
pelsalz, $(C_8H_7NO_4 . HCl)_2PtCl_4 . H_2O$, bildet kleine, gelbe
welche bei 235° unter Zersetzung schmelzen und in
iemlich löslich sind. Leitet man einen Strom von
ı Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der
carbonsäure, so fällt das *Chlorhydrat*, $C_5H_2N(CO_2H)_3 . HCl$,
als krystallinisches, glanzloses Pulver aus, welches an
Luft Salzsäure abgiebt. Es dürfte mit Ramsay und
;[1]) vermeintlichem Pyridintricarbonsäure-Aethyläther
sein.

yfferth[2]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Picolin-
insäure*. Beim Erhitzen von Picolinsäure mit stärkster
r Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 270° während dreier
teht Ammoniak, *α-Picolin* und eine mit Wasserdämpfen
ıtige Base. Die Pyridinbasen wurden durch Destillation
kydhydrat im Wasserdampfstrome getrennt. In dem
findet sich α-Picolin, während aus dem Rückstande
ndoppelsalz, $(C_5H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, erhalten werden
elches sich als identisch mit dem des *Piperidins* erwies.
inwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Picolinsäure
selbe rasch und vollständig zu Picolin reducirt. Durch
ges Erhitzen von Picolinsäure mit 5 Mol. Phosphor-
ıter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 250 bis 270°

1879, 801. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 241.

erhält man ein Gemenge von gechlorten Picolinen. Zur Ueb führung der *Chorpicoline* in gechlorte Picolinsäuren wurden je 1 derselben mit 20 ccm Schwefelsäure (80 procentiger) ungefähr ei Stunde gekocht und wurde die schwefelsaure Lösung in Wass eingetragen, wobei die Säuren als weifse, krystallinische Mas sich abschieden. Man erhält derart 1 Thl. Säure aus 2 Th der Chloride. Die Säuren wurden mit heifsem Chloroform b handelt und aus dem in Chloroform löslichen Theile *Monochl picolinsäure*, $C_5H_3ClN-CO_2H$, durch häufiges Umkrystallisiren ih Calciumsalzes und Zersetzen desselben mit Salzsäure rein g wonnen. Die Säure krystallisirt in farblosen, verästelten Nädelch oder Prismen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in Aeth leichter und in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform leic lösen. Sie schmilzt bei 180° unter Zersetzung und giebt mit Eise chlorid schwache Rothfärbung. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_3ClNCO_2)_2$(. H_2O, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslich Prismen. Das *Silbersalz* scheidet sich aus heifsem Wasser Nadeln aus. Die nach dem Ausziehen des Rohproductes mit Chlor form zurückbleibende *Monochloroxypicolinsäure*, $C_5H_2ClN(OH)CO_2$ krystallisirt in voluminösen, verfilzten, seidenglänzenden Nade schmilzt noch nicht bei 315° und sublimirt dabei in lang Nadeln. Die beiden angeführten Säuren sind nicht identisch m den von Ost [1]) dargestellten Verbindungen, sondern isom Durch Reduction der Monochlorpicolinsäure mit rauchender J wassterstoffsäure bei 160° wurde Picolinsäure, bei Zusatz v etwas gelbem Phosphor auch noch α-Picolin gewonnen. Die ob beschriebene Monochloroxysäure wird durch Jodwasserstoff z stört. — Die *Nicotinsäure* wurde in gleicher Weise mit Phospho chlorid behandelt, das erhaltene Reactionsproduct mit Schwef säure erhitzt, die Lösung in Wasser eingetragen und d ausgeschiedene krystallinische Masse mit kochendem Chlorofor behandelt. Der vom Chloroform nicht gelöste Antheil, d *Monochloroxynicotinsäure*, $C_5H_2ClN(OH)CO_2H$, krystallisirt i monoklinen Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkte 302°, welc

---

[1]) JB. f. 1883, 1102.

ndem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *alz* bildet rhombische, in kaltem Wasser schwer lösliche Der in Chloroform lösliche Theil schien *Trichlor-* $C_5H_2Cl_3N$, zu sein. Er schmolz bei 64 bis 65°, sublimirte n, zugespitzten Nadeln und war in Alkohol, Aether, nd Ligroïn leicht löslich, in Wasser nicht löslich. Aus vefelsauren Mutterlaugen konnte durch Ausziehen derit Aether *Dichlornicotinsäure*, $C_5H_2Cl_2NCO_2H$, isolirt Aus heifsem Wasser scheidet sich die Säure in feinen, en gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkte 138° ab. *yläther*, $C_5H_2Cl_2NCO_2C_2H_5$, aus Alkohol und Säure darbildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Er bei 50° und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, m, Benzol und Ligroïn leicht löslich.

iliani[1]) versuchte die Frage über die Constitution der *arbonsäure*[2]) auf folgende Weise zu lösen. 32 g des ler Dextrosecarbonsäure wurden mit 260 g concentrirter stoffsäure und 15 g rothem Phosphor fünf Stunden lang sodann der Kolbeninhalt der Destillation mit Wasserterworfen. Das Destillat wurde neutralisirt, mit Aether ttelt und der ätherische Auszug zur Entfernung des tunden lang mit Zink und Salzsäure digerirt. Das nach agen des Aethers hinterbleibende Oel, das *Heptolacton*, siedet bei 216 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. ochen mit Barytwasser liefert es das *Baryumsalz yheptylsäure*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, welches in Wasser und eicht löslich ist und aus Alkohol sich in farblosen, ystallwarzen ausscheidet. Die nach der Extraction mit rbleibende wässerige Lösung des Destillats wurde eindann mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene ölige Wasserdampfstrome übergetrieben und das Destillat hydrat neutralisirt. Der entstandene *heptylsaure Baryt*, Ba, krystallisirt in grofsen, irisirenden Blättern und ist Wasser leichter löslich als in kaltem. Das *Calcium-*

1886, 1128. — [2]) Vgl. diesen JB.: Glycoside (Dextrose).

salz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in feinen, zu Krusten od Warzen vereinigten Nädelchen. Die aus dem Baryumsalze dur Salzsäure frei gemachte normale *Heptylsäure* siedet bei 221 (corr.) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterig Krystallmasse. Durch diese Thatsachen ist die Dextrosecarb säure als *normale Hexaoxyheptylsäure* charakterisirt.

Derselbe[1]) erhielt ferner das *Lacton* der *Lävulosecarbonsä* $C_7H_{12}O_7$, in folgender Art. Je 5 g Lävulosecyanhydrin wurden 10 g rauchender Salzsäure übergossen, dann nach zwei Stunden Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und schlie lich mit 2,5 g in heifsem Wasser gelöstem Barythydrat verset Man dampft sodann bis zur vollständigen Entfernung des A moniaks ein, entfernt durch Schwefelsäure den Baryt, dur Silberoxyd die Salzsäure und verdunstet schliefslich die Lösu der Lävulosecarbonsäure bis zur Syrupconsistenz. Eine kle Probe des Syrups bringt man über Schwefelsäure zur Krysta sation und setzt die Krystalle an den Rand der Hauptportion. N drei bis vier Wochen durchsetzt sich diese mit kleinen farblo Prismen, welche von der Mutterlauge durch Waschen mit 92 p centigem Alkohol befreit werden. Das erhaltene Lacton löst s sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist; es beginnt bei 1 zu erweichen und ist bei 130° vollständig geschmolzen. S 6 procentige wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene st rechts. — Die reine *Lävulosecarbonsäure* wird von Kalk- od Barytwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen. Läfst m 1 Thl. *Lävulosecyanhydrin* mit 2 Thln. Wasser im verschlossen Kolben stehen, so tritt nach ein bis zwei Stunden Blausäu geruch auf. Kocht man die bei der Einwirkung von Wasser das Cyanhydrin erhaltene amorphe Verbindung[2]) mit Bar hydrat, so entsteht sofort ein starker gelbrother Niederschl (Lävulose). Es finden also zwei Processe statt: $C_7H_{13}NO_6$ $2H_2O = C_7H_{13}O_8(NH_4)$ und $C_7H_{13}NO_6 = C_6H_{12}O_6 + CNH$.

N. Polonowska[3]) hat gefunden, dafs der sogenann *Carbacetessigäther* identisch ist mit dem *Isodehydracetsäureäth*

---

[1]) Ber. 1886, 1914. — [2]) JB. f. 1885, 1739. — [3]) Ber. 1886, 2402.

äther wurde bei — 6° mit trockenem Chlorwasserstoff
, hierauf vier Wochen lang bei niedriger Temperatur
lt und dann in die dreifache Menge Wasser gegossen,
h ein braunes Oel abschied. Aus der vom Oel getrennten
en Flüssigkeit krystallisirt das *Condensationsproduct*
, eine Verbindung der Isodehydracetsäure mit ihrem
, in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkte 61 bis 62°
Das Oel wurde in alkoholischer Lösung mit Kalium-
is zur eben alkalischen Reaction versetzt, durch Zusatz
er das Kaliumsalz der Isodehydratsäure ausgefällt, die
it von Alkohol befreit und destillirt. Dabei geht unter
r Zersetzung zwischen 270 und 295° Isodehydracetsäure-
er, welcher durch Ammoniak in das *Ammoniumsalz*,
NH_4, CO_2NH_4, $CO_2C_2H_5$), vom Schmelzpunkt 104° ver-
wurde.

ach [2]) untersuchte die Einwirkung *nascenter Blausäure*
Acetbernsteinsäureäther [3]). Fügt man die ätherische Lösung
s (21,6 g) zu reinem, mit Wasser angefeuchtetem Cyan-
das Fünffache der berechneten Menge = 32,5 g) und
sam und gleichmäfsig concentrirte Salzsäure zufliefsen,
man das *Cyanhydrin* als ein dickflüssiges, braunes Oel,
eim Stehen Cyanwasserstoff verliert. Es ist nothwendig,
Portionen zu arbeiten, da sonst braunschwarze Sub-
uftreten. Die ätherische Lösung des Cyanhydrins wurde
ect in die vierfache Menge concentrirter Salzsäure ge-
vorauf sich nach kurzer Zeit das Flüssigkeitsgemisch in
i verwandelt. Die Reaction erfolgte nach der Gleichung:
$H, CN)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + HCl + 2H_2O$
$C(OH, CO_2H)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + NH_4Cl$. Die
Lösung der Estersäure wurde mit Aether ausgezogen
erhaltene Oel mit überschüssigem Kali verseift. Die
vurde dann mit Essigsäure neutralisirt, durch Blei-

---

f. 1883, 1070. — [2]) Ann. Chem. 234, 35. — [3]) Der Ester wurde
atrium, 150 g Alkohol, 52 g Acetessigäther und 125 g Chlor-
her durch zweistündige Digestion bereitet.

acetat das schwer lösliche Bleisalz ausgefällt, letzteres dur
Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. D
zurückgebliebene Syrup erstarrt beim Stehen im Vacuum
einer krystallinischen Masse, welche in Wasser leicht, in Aetl
schwer löslich ist. Aus letzterem erhält man weifse, sternförn
gruppirte Nädelchen oder Prismen des *β-γ-Dicarboxy-γ-vale*
lactons, $CH_3{-}C(O, CO_2H){-}CH(CO_2H){-}CH_2{-}CO$, welche bei 1
erweichen und bei 168° geschmolzen sind. Fügt man zur Lact
säure 1/2 Normallauge in der Kälte hinzu, so entsteht ein zw
basisches Salz und erst beim Erwärmen erfolgt die Bildung ei
dreibasischen Salzes. Das *Baryumsalz*, $C_7H_6O_6Ba$, und
Calciumsalz, $C_7H_6O_6Ca$, werden durch Erwärmen der wässeri
Säurelösung mit den Carbonaten als amorphe Massen erhalt
Wird dagegen die Lösung der Säure längere Zeit mit Kalkmi
gekocht, so erhält man das *Calciumsalz* $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$, als wei
amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das folgende *Bary*
salz, $(C_7H_7O_7)_2Ba_3$, wird durch Zersetzung des dreibasisc
Kaliumsalzes als amorphes, weifses Pulver gewonnen. Erhitzt m
die Lactonsäure, so zerfällt sie quantitativ nach der Gleich
$C_7H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_6H_6O_3$. Das Destillationsprod
die *Pyrocinchonsäure* [1]), krystallisirt aus Alkohol in schö
Tafeln, aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, schm
bei 95° und bildet unter Wasseraufnahme zweibasische Salze. D
Silbersalz, $C_6H_6O_4Ag_2$, und das *Baryumsalz*, $(C_6H_6O_4Ba)_2.H$
krystallisiren in weifsen Nädelchen. Das *Calciumsalz*, C_6H_6O
$.H_2O$, scheidet sich aus Wasser in schwer löslichen Prismen
Löst man die Säure in Ammoniak auf und dampft die Lös
ein, so krystallisirt die *Verbindung* $C_6H_7NO_2$ in weifsen, spiefsi
Krystallen vom Schmelzpunkt 113° heraus: $C_6H_6O_3 + N$
$= C_6H_7NO_2 + H_2O$. Die Pyrocinchonsäure liefert, mit Ani
auf 180 bis 190° erhitzt, schwach gelb gefärbte Prismen d
Verbindung $C_{12}H_{11}NO_2$ vom Schmelzpunkt 96°: $C_6H_6O_3 + C_6H_7N$
$= C_{12}H_{11}NO_2 + H_2O$. Wird die Pyrocinchonsäure mit Zin
staub und Schwefelsäure reducirt, so entsteht *Hydropyrocinch*

---

[1]) Roser's Dimethylfumarsäureanhydrid, JB. f. 1882, 875.

ymmetrische Dimethylbernsteinsäure), $C_6H_{10}O_4$, kleine
tige Prismen vom Schmelzpunkte 186 bis 187°. Beim
über 200° geht sie unter Wasserabspaltung in ihr *An-*
$C_6H_8O_3$ [1]), über. Dasselbe krystallisirt aus Aether in
vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkte 87°.
krystallographischen Untersuchungen von V. v. Zepharo-
ber einige Derivate der *Chelidonsäure* und des *Oxy-*
sind schon mitgetheilt worden [3]).
chmidt [4]) fand, dafs die *Jervasäure* [5]) mit der *Chelidon-*
ntisch ist. Das Verhalten der Jervasäure gegen ätzende
und Ammoniak stimmt vollkommen mit dem Verhalten
donsäure überein. Wird die Jervasäure mit Aetzbaryt
so spaltet sie sich quantitativ in Oxalsäure und Aceton.
nonjervasäure zeigt dieselben Eigenschaften, wie die
elidonsäure, und das aus ihr durch trockene Destillation
te Oxypyridin entspricht genau den Angaben von Lieben
tinger [6]). Aus der Vergleichung des Calciumsalzes
sauren und neutralen Silbersalzes mit den betreffenden
r Chelidonsäure ergiebt sich völlige Uebereinstimmung.
rkommen der Chelidonsäure in der monocotylen Wurzel
reen (*Niefswurzel*) ist jedenfalls bemerkenswerth.
elbe [7]) wies ferner die Identität der aus dem Cheli-
najus isolirten *Chelidoninsäure* [8]) mit der *Aethylen-*
äure nach. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 184°,
te Salpetersäure verwandelt die Chelidoninsäure nicht
ıre. Auch in der Zusammensetzung, Krystallform und
öslichkeitsverhältnissen, sowie in dem Verhalten gegen
id und andere Agentien zeigte sich keinerlei Unter-
Die Versuche wurden mit den Originalpräparaten von
angestellt.
antzsch [9]) stellte in Seiner Abhandlung zur *Isomerie*
ndicarbonsäuren fest, dafs die Ramsay'sche Säure [10])

diesen JB. S. 1370. — [2]) Zeitschr. Kryst. 11, 374. — [3]) JB. f.
— [4]) Arch. Pharm. [3] 24, 513. — [5]) JB. f. 1873, 856. — [6]) JB.
5; f. 1885, 1421. — [7]) Arch. Pharm. [3] 24, 531. — [8]) Zwenger,
262. — [9]) Ber. 1886, 239. — [10]) JB. f. 1877, 436.

mit der α-α'-Pyridindicarbonsäure übereinstimmt und nicht der Isocinchomeronsäure identisch ist. Für die α-α'-Dicarb säure schlägt Er die Bezeichnung *Dipicolinsäure*, für die β-β'-carbonsäure *Dinicotinsäure* vor. Es ist somit die Constitut der sechs Pyridindicarbonsäuren festgestellt.

α-β-Säure = Chinolinsäure	α-α'-Säure = Dipicolinsäure
α-γ-Säure = Lutidinsäure	β-β'-Säure = Dinicotinsäure
α-β'-Säure = Isocinchomeronsäure.	β-γ'-Säure = Cinchomeronsäu

L. Weifs[1]) lieferte durch die Synthese der *Isocinchomer säure* den Beweis, dafs dieselbe mit der *α-β'-Pyridindicarbonsä* identisch ist. Lutidindicarbonsäureäther wurde durch Koch mit alkoholischem Kali in *Lutidindicarbonäthersäure*, $C_5HN(CH$ $(CO_2H, CO_2C_2H_5)$, übergeführt, welche in feinen, glänzenden, kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 1 krystallisirt. Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{13}NO_4 . HCl . 2H_2O$, bil kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Säulen, welche bei schmelzen. Beim Destilliren der Aethersäure geht unter Kohl säureabspaltung *Lutidinmonocarbonsäureäther* (Siedepunkt 2 als schwach gefärbtes Oel über. Zur Darstellung der *Luti monocarbonsäure* (*α-α'-Dimethylnicotinsäure*), $[C_5H_2N(CH_3)_2CO$ $. H_2O$, wurde der Dicarbonsäureäther vollständig verseift, durch Fällung des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure haltene Chlorhydrat der Dicarbonsäure zur Entfernung der S säure auf 160° erhitzt und die so gewonnene Säure in Portion von 15 g im Wasserstoffstrome destillirt. Die Monocarbonsä wird wegen ihrer grofsen Löslichkeit am besten aus ihr *Chlorhydrate*, $C_8H_9NO_2 . HCl$, welches kleine, in Wasser leicht l liche Prismen bildet, durch Zersetzung mit Silberoxyd gewon und so in feinen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalt Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und auch das lic empfindliche *Silbersalz*, $C_8H_8NO_2Ag$, wird nur aus concentrir Lösung gefällt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtC$ bildet leicht lösliche, orangefarbene Nadeln, welche bei 120° i

[1]) Ber. 1886, 1305.

verlieren. Oxydirt man die alkalisch gemachte Lösung
orhydrats der Monocarbonsäure mit Permanganat (4 Mol.),
lt man das *saure Kaliumsalz* der *Pyridintricarbonsäure*,
$O_6 . C_8H_4NO_6K . 5H_2O$, in feinen verfilzten, schwer lös-
Nadeln. Aus der Mutterlauge des Salzes konnte mit
es Silbersalzes die *α-α'-β-Pyridintricarbonsäure*, $C_8H_5NO_6$
in Gestalt feiner, in Wasser sehr leicht löslicher Blättchen
eden werden. Die Säure schmilzt bei etwas über 100°,
bei 130° Kohlensäure abzugeben und ist bei 240° voll-
zersetzt. Ihr *Calciumsalz*, $(C_8H_2NO_6)_2Ca_3 . 4H_2O$, ist ein
mikrokrystallinischer, in Wasser kaum löslicher Nieder-
Das *Bleisalz*, $(C_8H_2NO_6)_2Pb_3 . 5H_2O$, wird bei 130°
ei. Zur Umwandlung der Pyridintricarbonsäure in die
meronsäure (*α-β'-Pyridindicarbonsäure*), $C_7H_5NO_4 . H_2O$,
s oben erwähnte saure Kaliumsalz bis über 160° erhitzt [1]),
kstand in viel Wasser gelöst, entfärbt und aus sehr ver-
Salzsäure umkrystallisirt. Die Säure stellt dann ein
us mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver
ches bei 100° sein Krystallwasser verliert und wasserfrei
bis 237° schmilzt. Das saure Ammoniumsalz zeigt die-
enthümliche Zwillingsbildung, wie das von Weidel [2])
lte entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure. Die
ng giebt mit Kupfersalzen den blauen, unlöslichen
lag und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung.
antzsch und L. Weiſs [3]) haben die *symmetrische Pyri-*
rbonsäure ($\alpha\alpha'\beta\beta'$) und daraus die *β-β'-Pyridindicarbon-*
rgestellt. Erstere Säure wurde gewonnen, indem Sie
dindicarbonsäureäther von Engelmann [4]) mit über-
n alkoholischem Kali verseiften und das erhaltene, bei
ocknete Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) in
nen Weise oxydirten. Die freie *Pyridintetracarbonsäure*,
$O_2H)_4 . H_2O$, wird durch Zerlegung ihres Silbersalzes mit

r Gewichtsverlust beträgt dann 29 Proc. statt der berech-
Proc. — [2]) JB. f. 1885, 1421. — [3]) Ber. 1886, 284. — [4]) JB. f.

Schwefelwasserstoff gewonnen und zeigt kleine, glänzende, Wasser leicht lösliche Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 1 verlieren. Das *saure Calciumsalz*, $C_9H_3NO_8Ca . 2H_2O$, bil feine, glänzende Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht lösl sind und bei 150° ihr Wasser verlieren. Das *Silbersalz*, $C_5HN(CO_2A$ $. 2H_2O$, wird bei 110° wasserfrei. Das *Kupfersalz*, $C_5HN(CO_2)_4($ $. 5H_2O$, wird als feinpulveriger, hellblauer Niederschlag erhalt Blei- und Mercurosalze fällen in der Kälte weifse, volumin Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Du Erhitzen der Tetracarbonsäure auf 150° oder durch Kochen Eisessig geht sie unter Kohlensäureabgabe in die *symmetris Pyridindicarbonsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, über. Dieselbe ist Wasser äufserst schwer löslich, bleibt beim Erhitzen bis 2 unverändert und giebt beim vorsichtigen Erhitzen ein Subli von Nicotinsäure. Das *Silbersalz*, $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$, enthält 1 u $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *Bleisalz*, $C_5H_3N(CO_2)_2Pb . 2H$ ist deutlich krystallinisch und verliert sein Wasser bei 130°. *salzsaure Salz*, $C_5H_3N(CO_2H)_2 . HCl . 2H_2O$, bildet glänze nadelförmige Krystalle, welche durch Wasser zersetzt wer Das *Platindoppelsalz*, $[C_5H_3N(CO_2H)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, krystalli in orangerothen Nadeln. Es geht aus der Untersuchung hervor, dafs die Riedel'sche [1]) vermeintliche *Isonicotinsä* unzweifelhaft die β-β'-Pyridindicarbonsäure ist.

S. Baratajew [2]) erhielt die *Methoxyldiallylessigsäure* du Verseifung ihres *Aethyläthers*, $(C_3H_5)_2C(OCH_3)CO_2C_2H_5$, welc bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Diallylox säureester entsteht, mit alkoholischem Kali. Der Aether bil eine farblose, ölige, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 214 bis 216° siedet und in Aether und Alkohol leicht, Wasser schwer löslich ist. Die Methoxyldiallylessigsäure als ein in Alkohol, Aether und Wasser sich leicht lösender Sy erhalten, der auch bei starker Aküklung nicht erstarrt. *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_3)_2Ba . 2H_2O$, bildet farblose, zu Büsch

---

[1]) JB. f. 1883, 1210. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 58; Bull. soc. chim. 45, 256 (Corresp.)

e Nadeln. Das Calcium-, Zink- und Silbersalz enthalten
ystallwasser. Das Kupfersalz krystallisirt mit 1 Mol.
ınd das *Bleisalz* besitzt die Formel $[(C_9H_{13}O_3)_2Pb]_2 . 13H_2O$.
er *Diallyloxalsäure* von E. Schatzky[1]) ist schon be-
rorden[2]).
Baeyer[3]) theilte Beobachtungen über *Succinylobernstein-*
r mit, wonach dessen Derivat: *Chinondihydrodicarbonsäure-*
als *p-Dioxyterephtalsäureäther* zu bezeichnen ist. Der
ied im Verhalten von Chloracetyl gegen Succinylo-
säure- und Chinondihydrodicarbonsäureäther[4]) fällt weg,
n dasselbe auf die Natriumverbindungen beider Aether,
beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Aether
holischem Natriumäthylat als rosenrothe, beziehungsweise
·bene Niederschläge ausfallen, einwirken läfst. Jedoch
idet sich der Succinylobernsteinsäureäther vom Chinon-
icarbonsäureäther dadurch, dafs nur ersterer sich mit
drazin, Hydroxylamin und Ammoniak verbindet. Die
aminverbindung bildet eine farblose, krystallinische
Das *Diimid*, $C_{12}H_{18}N_2O_4$, wird dargestellt, indem man
Aethers mit 10 g Ammoniumacetat über freiem Feuer
bis sich das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit gelöst
ınn die Schmelze mit Wasser auszieht und den Rück-
s Alkohol umkrystallisirt. Das Diimid erscheint in
gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 181°, löst sich
Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in
m. Es verbindet sich mit Salz- und Schwefelsäure zu
schwer löslichen Salzen. Wird der Diimidoäther in
concentrirter Schwefelsäure gelöst, allmählich mit Brom
versetzt, das Brom verjagt und die Lösung auf Eis ge-
o scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat in farblosen
us. Zersetzt man dasselbe durch Natriumacetat und
abgeschiedenen orangegelben Flocken in Alkohol, so
rt *p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{16}N_2O_4$, in

·. Chem. [2] **34**, 485; Bull. soc. chim. [2] **45**, 183 (Corresp.) —
85, 1432. — [3]) Ber. 1886, 428. — [4]) JB. f. 1882, 895. — [5]) Wedel,
, 1060

goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 168° heraus, wel sich in Alkohol und Aether nur schwer mit brauner Farbe goldgelber Fluorescenz lösen. Durch Ueberführung der V bindung in die Diazoverbindung und Behandlung mit einer sung von Kupferchlorür in Salzsäure resultirt eine schön k stallisirte, chlorhaltige Säure (? Dichlorterephtalsäure), welche, Natriumamalgam behandelt, Terephtalsäure liefert. Der Dio terephtalsäureäther wird durch Zink und Schwefelsäure in alko lischer Lösung leicht in *Dioxydihydroterephtalsäureäther* über führt, welcher dann in *Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureät* (Succinylobernsteinsäureäther) übergeht.

F. Herrmann[1]) fand, dafs *p-Dioxyterephtalsäureät* (S. 1393) durch Kochen mit Zinkgranalien und Salzsäure in al holischer Lösung nicht in *Succinylobernsteinsäureäther* üb geführt wird, dafs aber die Reduction gelingt, wenn *Zinkst* in grofsem Ueberschusse zur Verwendung kommt.

Aethylsuccinylobernsteinsäure, $C_{12}H_{16}O_6$, krystallisirt n B. Luedecke[2]) im rhombischen Systeme. $a : b : c = 0{,}245$: 0,6408. Beobachtete Formen: $b = \infty \check{P} \infty$ (010), $m = \infty P$(1 $d = \check{P} \infty$ (101), $n = \infty \check{P} 2$ (120), $l = \infty \check{P} 3$ (130), $\delta = {}^1/_2 \check{P}$ (012). Winkel $b : m = 76^{\circ} 14'$; $b : d = 57^{\circ} 21'$.

A. Hantzsch und K. Loewy[3]) beschrieben einige ne Chinonderivate aus *Succinylobernsteinsäureäther*[4]). Wird f gepulverter *Chinonhydrodicarbonsäureäther*[5]) mit der 30fach Menge absoluten Aethers übergossen und in die Flüssigkeit trock salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich beim Stehen üb Schwefelsäure der *Dioxychinondicarbonsäureäther* (*Dioxychin terephtalsäureäther*), $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus. Er krystallis in gelben Prismen vom Schmelzpunkte 151°, löst sich zieml schwer in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aeth leicht in Chloroform. Seine wässerige Lösung reagirt sauer u giebt mit Metallsalzen gelb gefärbte, amorphe, schwer oder nic lösliche Niederschläge, welche der Formel $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5$

---

[1]) Ber. 1886, 702, 1174. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 297 (Ausz.) — [3]) Be 1886, 27. — [4]) JB. f. 1885, 1437. — [5]) JB. f. 1882, 895.

hen. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . 2H_2O$, ist ein gelbes, nlauge unlösliches Pulver, welches bei 110° wasserfrei bergiefst man den Ester mit Natriumäthylat, so erhält man , $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . C_2H_6O$. Das *Magnesiumsalz*, $[C_{12}H_{10}O_8Mg]_2$ bildet ein orangefarbenes Pulver. Das *Mangansalz*, $_8Mn]_2 . H_2O$, ist frisch gefällt fleischroth und wird beim braun. Das *Silbersalz*, $[C_{12}H_{10}O_8Ag_2]_2 . H_2O$, fällt als indiger, ockerfarbiger Niederschlag. In kleiner Menge Dioxychinondicarbonsäureäther auch direct aus Sucnsteinsäureäther und salpetriger Säure gewonnen.

oewy[1]) erhielt bei Fortsetzung der obigen Untersuchung vate des *Succinylobernsteinsäureäthers* zunächst eine usbeute (32 bis 35 Proc.) an *Dioxychinonterephtalsäure*-er Anwendung von absolutem Alkohol statt Aether[2]). Dioxychinonterephtalsäure konnte aus dem Aether rseifung nicht gewonnen werden. Bei der Einwirkung onlauge in der Wärme entsteht zwar das Natriumsalz , dasselbe wird aber durch Säuren in der Kälte nicht n, in der Wärme unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.)xydation der *Dioxyterephtalsäure* durch Einleiten von r Säure in die ätherische Säurelösung entsteht *Nitranil*-$O_2(OH)_2(NO_2)_2$. Wird der Dioxychinonterephtalsäureschwach alkalischer Lösung gekocht und dann mit ter Natronlauge versetzt, so fällt das *basische Natrium*-$(ONa)_2(CO_2Na)_2 . C_6O_2(OH, ONa)(CO_2Na)_2 . 2H_2O$, der *onterephtalsäure* als ein in Wasser sehr schwer lösrphes Pulver heraus. Wird dieses Salz mit Salz- oder ure gekocht, so erhält man *p-Dioxychinon*, $C_6H_4O_4$. ildet sehr kleine, schwarzbraune, zu Warzen vereinigte welche in Wasser und Aether sehr schwer, in Alkohol her, in Alkali mit hellgelber Farbe löslich sind. Es och nicht bei 180° und sublimirt bei höherer Tempe-r Zersetzung in gelben Blättchen. Wird in die schwach Lösung des Dioxychinonterephtalsäureäthers schweflige

886, 2385. — [2]) Siehe den vorangehenden Artikel.

Säure eingeleitet, so scheidet sich der *Tetraoxyterephtalsäu* $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$, in feinen, gelben Nadeln ab, welch Chloroform umkrystallisirt, in goldglänzenden Blättche Schmelzpunkte 178° erhalten werden. In Wasser, Alkoh Aether ist der Aether fast unlöslich, in kalten Alkalie Ammoniak dagegen leicht löslich. Wird der Aether in verdünnter Natronlauge aufgelöst, so scheidet sich das *Natriumsalz*, $C_6(OH)_4(CO_2Na)_2$, als gelbes, in Prismen kr sirendes Salz ab, welches in Wasser unter Zurücklassung orangegelben Pulvers theilweise mit tiefrother Farbe ist. Der Rückstand ist das *basische Salz*, $C_6(OH)_3(ONa)(C$ $.C_6(OH_2)(ONa)_2(CO_2Na)_2.3H_2O$. Dasselbe entsteht auch dem neutralen, wenn man den Aether in verdünnter Natr löst und langsam concentrirte Natronlauge zusetzt. Di *Tetraoxyterephtalsäure* konnte weder aus dem Aether, no einem der beschriebenen Salze gewonnen werden, inden bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch Säuren Kohl abgespalten wird und nach der Gleichung $C_8H_6O_8 =$ $+ C_6H_6O_4$ *Tetraoxybenzol*, $C_6H_2(OH)_4$, sich bildet. M winnt dasselbe, indem man den Tetraoxyterephtalsäureät verdünnter Natronlauge auflöst, vom ausgeschiedenen ba Natriumsalz abfiltrirt und das Filtrat in mäfsig conce Schwefelsäure einträgt. Man erhält derart gelbe Nadel Schmelzpunkte 148°, welche sich in Wasser und Alkohol zi leicht mit hellgelber Farbe, in Aether schwer lösen. In Lösung stehen gelassen, oxydirt es sich unter Abscheidun humusartigen Substanzen zu Dioxychinon. Das *Magnesi* $[(C_6H_5O_4)_2Mg]_2.3H_2O$, fällt als krystallinisches Pulver aus. bei der Oxydation des Dioxyterephtalsäureäthers in äthe Lösung das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen, sämmtlicher Aether gelöst ist, so scheidet sich die *Verbi* $C_{24}H_{23}NO_{16}$ oder $C_{22}H_{25}NO_{16}$ als gelbes Pulver aus, welch in Alkalien mit intensiv violetter, bald verschwindender Fa löst. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische wässerige Lösung der Dioxyterephtalsäure erhält man *anil*. Wird fein gepulverter *Dioxychinonterephtalsäureät*

vertheilt und dann Chlor eingeleitet, so scheidet sich
inlich gefärbte Masse aus, welche, aus Alkohol umkry-
, schwach grün gefärbte, glänzende Prismen der *Verbin-*
$H_6Cl_2O_3$ bildet. Dieselbe schmilzt bei 93°, siedet bei
250° unter Zersetzung und ist unlöslich in Wasser,
löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in sieden-
:ohol. Die Bildung der Verbindung wird durch die Glei-
$_{12}H_{12}O_8 + 4\,Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,CHO{-}CCl_2{-}CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2$
ausgedrückt und wäre dieselbe somit als *Formyldichlor-*
r zu betrachten. Beim Uebergießen mit alkoholischem Kali
elt sich die Verbindung in kleine weiße, an der Luft zer-
Blättchen, welche durch verdünnte Mineralsäuren unter
:lung von Kohlensäure zersetzt werden.

h F. Feist[1]) sind die Krystalle des *Calciumsalzes* der
hen, ungesättigten *Säure* $C_9H_{16}O_2$ aus *α-Isobutylhomo-*
iure, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca.3\,H_2O$, monosymmetrisch. $a : b : c$
5 : 1 : 0,961. Winkel: $\beta = 85^0\,12'$. Formen: $m = \infty P$
$= \infty P \infty$ (010); $q = P \infty$ (011). Winkel: $m : m$
'; $m : q = 59^0\,14'$; $q : q = 87^0\,31'$.

aus Benzol krystallisirten Krystalle der *β-Isobutylhomo-*
iure[1]), $C_{10}H_{16}O_4$, gehören dem monosymmetrischen
an. $a : b : c = ? : 1 : 1{,}0593$. Winkel: $\beta = 59^0\,31'$.
$a = \infty P \infty$ (100); $b = \infty P \infty$ (010); $c = P \infty$ (011);
P (001); schwach angedeutet. Winkel: (100) : (011)
(011) : $(0\bar{1}1) = 84^0\,47'$; (010) : (011) $= 47^0\,42'$. Spalt-
ut nach $\infty P \infty$ (100). Die optische Axenebene ist parallel
iopinakoid (010).

H. Perkin jun. und M. Obremsky[2]) fanden den
cetyladipinsäureäther, $C_{14}H_{22}O_6$, als Sie das Rohproduct
irkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther[3])
mit Wasserdampf destillirten, als noch ölige Tropfen
n, im Destillationsrückstande, während das Destillat
nethylencarbonsäureäther enthielt: $2\,CH_3CO{-}CHNa$
$+ C_2H_4Br_2 = CO_2C_2H_5{-}CH(COCH_3){-}(CH_2)_2{-}CH(COCH_3)$

schr. Kryst. 12, 449. — [2]) Ber. 1886, 2045. — [3]) JB. f. 1883, 1015.

$-CO_2C_2H_5 + 2NaBr$. Zur Reinigung des Aethers wird er in d
Natriumverbindung $C_{14}H_{20}O_6Na_2$ übergeführt, indem man z
Lösung des Oeles (1 Mol.) in Aether Natriumäthylat (2 M
hinzufügt. Die Verbindung fällt als dickliche, gelblich gefär
amorphe Masse heraus, welche trocken ziemlich beständig
Trägt man die Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsä
ein, so scheidet sich der reine Aether als farbloses, dickes
ab, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Seine alkoholische Lös
giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Die A
beute an Diacetyladipinsäureäther beträgt etwa 20 Proc. des
gewandten Acetessigäthers. Behandelt man die erwähnte
natriumverbindung mit Jod in ätherischer Lösung, so erhält m
den *Diacetyltetramethylendicarbonsäureäther* nach der Gleich
$CO_2C_2H_5-CNa(COCH_3)-(CH_2)_2-CNa(COCH_3)-CO_2C_2H_5$ +
$= 2NaJ + CO_2C_2H_5-C(COCH_3)-(CH_2)_2-C(COCH_3)-CO_2C_2$
ein schwach gefärbtes Oel, welches beim Verseifen mit al
holischem Kali die *Diacetyltetramethylendicarbonsäure*, $C_{10}H$
$.2H_2O$, in perlmutterglänzenden Schüppchen liefert, welche bei
ihr Wasser verlieren. Die aus Aether krystallisirte, wasserfreie Sä
schmilzt bei 210° unter Kohlensäureentwickelung und Bild
eines hochsiedenden Oeles. Mischt man gleiche Theile Phen
hydrazin und *Diacetyladipinsäureäther*, so erstarrt das Ganze
einem Krystallbrei, einer Mischung zweier Körper, welche s
durch kochenden Methylalkohol trennen lassen. Der hierin lösli
Diphenylizindiacetyladipinsäureäther, $C_{26}H_{34}N_4O_4$, schmilzt b
145°. Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand wurde in we
heifsem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser verset
worauf sich *Aethylen-Di-Methyloxychinizin*, $C_{22}H_2N_4O_2$, in klein
farblosen Krystallen ausschied. Dieses schmilzt noch nicht b
250° und ist in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich,
Säuren und Alkalien leicht löslich. Behandelt man den roh
Diacetyladipinsäureäther mit concentrirtem alkoholischem Amm
niak, so scheiden sich nach 24 Stunden Krystallblättchen d
Diamidodiäthylidenadipinsäureäthers, $C_{14}H_{24}N_2O_4$, vom Schm
punkte 177° aus. Destillirt man den Diacetyladipinsäureäther

Druck, so geht unter Wasserabspaltung der *Methylketo-heptamethylendicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{20}O_5$, als farbloses, bis 231° (225 mm) siedendes Oel über. Verseift man den mit alkoholischem Kali, so erhält man die freie *Säure* $_5$, welche aus Wasser in flachen Tafeln vom Schmelz-39° krystallisirt. Die wässerige Lösung derselben giebt mit ydrazin das *Derivat* $C_{16}H_{18}N_2O_4$, vom Schmelzpunkt 192°. der Verseifung des Aethers als Nebenproduct erhaltene es sich als *Methylketodehydroheptamethylen*, $C_8H_{12}O$, vom ıkt 188 bis 190°. Wird der Aether (1 Mol.) in dem drei-'olumen Chloroform gelöst, ihm dann unter Abkühlung rchlorid (1 Mol.) zugesetzt und das Product in Eiswasser , so erhält man *Methyldichlordehydroheptamethylendi-ureäther*, $C_{14}H_{20}Cl_2O_4$, als schwach gelblich gefärbtes cht man dieses Dichlorid mit Zinkstaub und Alkohol, so :h unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure *Methylchlordi-eptamethylendicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{19}ClO_4$, ein farbloses, rpentin riechendes Oel vom Siedepunkt 170 bis 175°)ruck).

.lbitzky und W. Nikolsky[1]) erhielten durch Oxydation dem Allyldimethylcarbinol gewonnenen *Kohlenwasser-* H_{20} [2]) eine *Säure* $C_{10}H_{18}O_6$. Zur Bestimmung der Zu-etzung der Säure erwies sich nur das *Baryumsalz*, Ba, und *Calciumsalz*, $C_{10}H_{16}O_6Ca$, tauglich. Die Salze durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit den en, Behandeln der trockenen Masse mit Aether und Alko-lerlösen in Wasser und Trocknen im Exsiccator darge-er *Aethyläther*, $C_{10}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$, wird durch Sättigen der hen Lösung des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoff ge-und stellt eine dickliche, etwas braun gefärbte Flüssig-angenehmem Geruche vor. Nach den Analysen müfste e die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ zukommen, während die Ent-derselben aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ für die $_{10}H_{18}O_6$ spricht.

:. Chem. [2] 34, 473. — [2]) JB. f. 1883, 526.

W. H. Perkin[1]) sucht die Constitution der *Undecylensä* aus ihrer magnetischen Rotation abzuleiten und hat ferner magnetische Rotation der *Mono-* und *Diallylessigsäure* und *Diallylmalonsäureäthers* bestimmt. Die Undecylensäure bes das spec. Gewicht $d \frac{25^0}{25} = 0,91020$. Die specifische Rotat = 1,1174, die Mol.-Rotation = 12,547 bei 25,5° (im Mittel). *Aethyläther*, $C_{13}H_{24}O_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Säurelösung erhalten, bildet ein farbloses Oel Siedepunkt 263,5 bis 265,5° (corr.); die Dichte ist $d \frac{25^0}{25} = 0,87$ Lichtbrechungsvermögen für $A = 1,4393$, für $D = 1,4449$ für $H = 1,4611$. Specifische Refraction = 0,4924; specifis Dispersion = 0,0244; Brechungsäquivalent $A = 90,60$ bei Specifische Rotation = 1,0905; Mol.-Rotation = 14,543 bei 2 (im Mittel). Der Diallylmalonsäureäther siedet bei 207,5 bis 20 (corr.) bei 260 mm Druck und hat das spec. Gewicht d = 0,99252. Specifische Rotation = 1,1272 und Mol.-Rotat = 15,025 bei 13,7° (Mittel). Die Allyl- und Diallylessigsäure wur durch Destillation der entsprechenden Malonsäuren erhalt Allylessigsäure siedet bei 185 bis 188° (corr.), hat einen sau scharfen Geruch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. spec. Gewicht $d \frac{25^0}{25}$ ist gleich 0,9765. Spec. Rotation = 1,1394. Mo Rotation = 6,426 bei 13° (Mittel). Die Diallylessigsäure sie bei 227 bis 227,5° (corr.) und ist sehr wenig in Wasser lösli Spec. Gewicht $d \frac{25^0}{25} = 0,94913$. Spec. Rotation = 1,2697; Mo Rotation = 10,34 bei 16,4°. Aus den physikalischen Unter suchungen geht hervor, daſs die Undecylensäure als eine *Ally octylsäure* oder *Vinylnonylsäure*, $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}CO_2H$, betrach werden muſs, was mit der Erfahrung übereinstimmt, da die Säu bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Sebacinsäure liefe ebenso wie die Allylessigsäure Bernsteinsäure giebt.

[1]) Chem. Soc. J. 49, 205.

Carette[1]) fand, dafs sowohl bei der *Oxydation* von ller *Stearinsäure* (eines Gemisches von Stearin- und säure) als bei der von reiner *Oelsäure* mit Salpetersäure c. Gewichte 1,36 *normale Pyroweinsäure* in ziemlicher ntsteht.

Nördlinger[2]) studirte die Einwirkung der Salpetersäure *istinsäure.* Je 100 g reiner, bei 52 bis 53° schmelzender säure wurden mit 700 bis 800 g Salpetersäure vom spec. 1,3 bei mäfsiger Hitze so lange oxydirt, bis eine e Flüssigkeit erhalten wurde und keine Entwickelung en Dämpfen mehr stattfand. Unter den gasförmigen n wurden neben den Oxyden des Stickstoffs noch Koh- und Blausäure nachgewiesen. Bei der Untersuchung des nsproductes wurde zur Trennung der Dicarbonsäuren die von Hell[3]) angewandt und hierbei I. ein in Wasser ther ziemlich schwer löslicher Theil, II. ein in Aether slicher und III. ein in Wasser leicht löslicher Theil Aus dem Theil (I.) konnte durch Umkrystallisiren mittelst *Adipinsäure* isolirt werden, während in den wässerigen gen *Bernsteinsäure* gefunden wurde. Der in Aether Theil (II.) bestand vorwiegend aus Adipin- und Bern- neben geringen Mengen von *Korksäure.* Der in sliche Theil (III.) wurde wieder nach der Hell-Arppe'- hode behandelt und darin zunächst neben Bernsteinsäure und *Pimelinsäure* nachgewiesen. Die in Wasser und icht löslichen Mutterlaugen dieses Theiles wurden mit at neutralisirt, das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt; , flockige Niederschlag mit Salpetersäure zersetzt und er ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug enthielt *re.* Es waren demnach bei der Oxydation der Myristin- mtliche normalen Glieder der Oxalsäurereihe von C_2 bis snahme der Malonsäure gebildet worden.

tz[4]) hat den Abbau der *Myristinsäure* bis zur *Laurin-* geführt. Das zur Verwendung kommende Myristinsäure-

---

[1]) ...pt. rend. 102, 692; vgl. JB. f. 1885, 1443. — [2]) Ber. 1886, 1893. — [3]) ... 1881, 762. — [4]) Chem. Centr. 1886, 449 (Ausz.).

amid (Schmelzpunkt 102°) wird am besten durch Erhitzen v
myristinsaurem Ammoniak gewonnen. Das Amid wurde na
dem Hofmann'schen Verfahren mittelst Brom und Natronlau
in *Myristintridecylharnstoff*, $CO=(NHC_{14}H_{27}O, NHC_{13}H_{27})$, üb
geführt, welcher in sternförmig gruppirten, weifsen, seideglä
zenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 103° krystallisirt. Be
Destilliren des Harnstoffes mit Aetzkali erhält man neben my
stinsaurem Kali *Tridecylamin*, $C_{13}H_{27}NH_2$, welches bei 27° schm
und bei 265° unzersetzt siedet. Das *salzsaure Salz* zersetzt si
schon bei 100°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{27}NH_2 . HCl)_2 . Pt$
krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, wel
sich bei 233° zersetzen. Durch Brom und Natronlauge wird
Tridecylamin in *Tridecylnitril*, $C_{12}H_{25}CN$, ein wasserhelles
vom Siedepunkt 275°, übergeführt: $C_{13}H_{27}NH_2 + 2 Br_2 + 2 Na$
$= C_{13}H_{27}NBr_2 + 2 H_2O + 2 NaBr$ und $C_{13}H_{27}NBr_2 + 2 Na$
$= C_{12}H_{25}CN + 2 H_2O + 2 NaBr$. Bei der Behandlung
Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung erh
man das *Tridecylamid* in seidenglänzenden Blättchen, welche
98,5° schmelzen. Durch dieselben Reactionen wurde der Abb
vom Tridecylamid ausgehend, durchgeführt. *Tridecylduode*
harnstoff, $CO=(NHC_{13}H_{25}O, NHC_{12}H_{25})$, schmilzt bei 105°,
Duodecylamin bei 25° und siedet bei 247 bis 249°. Bei der D
stellung des Amins bildet sich tridecylsaures Kali, aus welch
durch Salzsäure die bei 40,5° schmelzende Tridecylsäure aus
schieden wurde. Die Säure ist identisch mit der von Kraf
beschriebenen Tridecylsäure. Das aus dem Duodecylnitril g
wonnene *Duodecylamid*, $C_{11}H_{23}CONH_2$, schmilzt bei 97°. Dur
Zersetzung des Amides mittelst rauchender Salzsäure wurde d
Duodecylsäure, $C_{11}H_{23}CO_2H$, vom Schmelzpunkt 35° erhalten.

A. Bauer und K. Hazura[1]) theilten eine Untersuchu
über die *Hanfölsäure* mit. Zur Darstellung der Hanfölsä
wurde die rohe, von den festen Fettsäuren befreite Säure (500c
in 2 Litern Weingeist gelöst, mit überschüssigem Ammoniak ve
seift, die alkoholische Ammoniakseife mit 4 Litern Wasser ve

[1]) Monatsh. Chem. 7, 216.

ınd durch Zusatz von Baryumchloridlösung (200 g) die fe hergestellt. Die trockene Barytseife wurde mit Aether t, die ätherische Lösung mit Salzsäure, dann mit Wasser schüttelt und der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt, e zurückbleibende Hanfölsäure im Vacuum über Schwefel-trocknet. Die Salze der Hanfölsäure krystallisiren nicht, sich schnell an der Luft und sind mit Ausnahme der ze in Wasser unlöslich. In Aether sind sie alle löslich, ıol mit Ausnahme des Blei-, Mangan-, Natrium- und ıksalzes unlöslich. Wird die Hanfölsäure bei niedriger tur mit Aetzkali geschmolzen, so erhält man vorwiegend -, *Essig-* und *Ameisensäure*, sowie in geringer Menge *iure* (2 g aus 100 g Hanfölsäure). Bei der Oxydation ölsäure mit Kaliumpermanganat (mit und ohne Wasser), ıstein und Schwefelsäure, sowie mit Wasserstoffsuperoxyd zelaïnsäure erhalten. Anders verläuft jedoch die Oxy-it Permanganat in alkalischer Lösung. Je 36 g Hanföl-rden mit 36 ccm Kalilauge (spec. Gewicht 1,27) verseift, die 1½ Litern Wasser gelöst und in die auf 0° abgekühlte 1½ Liter einer 2procentigen Permanganatlösung ein-elassen. Wird nach 12stündigem Stehen vom Mangan-bfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt, so lockiger Niederschlag (22 g), bestehend aus unveränderter ıre (10 g) und festen Fettsäuren, heraus. In der Lösung h Azelaïnsäure (2 g) neben etwas Buttersäure. Die ttsäuren wurden durch Extrahiren mit Aether von der gten Hanfölsäure befreit und die in Aether unlöslichen le durch Kochen mit der 2000fachen Wassermenge in ındtheile, einen in Wasser unlöslichen und einen schwer zerlegt. Die Auskochungen scheiden beim Erkalten die schmelzende *Sativinsäure*, $C_{32}H_{62}O_{11}$, aus. Die letztere rt aus Wasser in seidenartig glänzenden, mikroskopischen Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol, n und Schwefelkohlenstoff, löslich in 2000 Thln. Wassers und in Eisessig, schwer in Alkohol und ıer. Das *Kaliumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}K_2 . H_2O$, bildet sich

beim Kochen der Säure mit Kaliumcarbonat und kryst wie das *Natriumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}Na_2.2H_2O$, in glänzenden Blä Das *Baryumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}Ba$, fällt als flockiger Nieder Die Sativinsäure kann man sich aus einer Tetraoxyfe nach der Gleichung $2C_{16}H_{32}O_6 - H_2O = C_{32}H_{62}O_{11}$ ents denken. Der in Wasser unlösliche, in Aether schwer Bestandtheil, eine bei 133° schmelzende Säure, $C_{32}H_{62}O$ sich aus einer Trioxyfettsäure nach der Gleichung 2C — $H_2O = C_{32}H_{62}O_9$ gebildet haben.

K. Hazura[1]) hat durch Oxydation der *Leinölsä* alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat nach Seinem Hanfölsäure (S. 1403 f.) angegebenen Verfahren die *Linus* $C_{18}H_{36}O_7$, erhalten. Dieselbe bildet seidenglänzende, in schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Die Hanf liefert mit Brom zwei feste Producte; das eine, die *Tet hanfölsäure*, ist krystallinisch und schmilzt bei 114 bis 11 zweite, die *Hexabromhanfölsäure*, ist amorph und hat den S punkt 177°. Nach der Analyse der Bromverbindungen auch der Hanfölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zu.

K. Peters[2]) hat gefunden, dafs die *Leinölsäure* a ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ angesehen mufs. Die Säure wurde nach der Methode von Schüle der Abänderung dargestellt, dafs das Baryumsalz nur ein Aether gelöst und hierauf die Säure isolirt wurde. Zu stellung des *Baryumsalzes*, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$, wurde Leinöls verdünntem Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak sättigt und mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, abgepreſ kaltem Aether ausgezogen, sodann unter Alkohol im Wass strome bei häufigem Schütteln und Wechseln des Al acht Tage lang hingestellt. Erhitzt man 10 ccm Leinölsäu 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127 5 g amorphem Phosphor auf 200 bis 210°, so erhält man S *säure* vom Schmelzpunkt 69°.

[1]) Monatsh. Chem. 7, 637. — [2]) Daselbst S. 552. — [3]) JB. f. 18

Painter[1]) lieferte zur Bereitung von *ölsaurem Queck-*
yd[2]) die nöthigen Angaben.

Saytzew[3]) theilte Seine Untersuchung über die Oxydation
n- und *Elaïdinsäure*[4]) mit Permanganat ausführlich mit.
unmittelbaren Oxydation der Oleïnsäure (10 g) mit
ermanganat (10 g in 200 g Wasser) erhält man *Azelaïn-*
n glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen. Die
n der Oleïnsäure in alkalischer Lösung wurde ausgeführt,
Er zu der durch Schnee gekühlten Lösung von oleïn-
Kali — dargestellt durch Eingiefsen von 168 g Oleïnsäure
er einer wässerigen Lösung von 50 g Aetzkali — all-
3 Liter einer 168 g Permanganat enthaltenden Lö-
setzte. Das Oxydationsproduct, die *Dioxystearinsäure*,
$H)_2CO_2H$, schmilzt bei 136,5°, erstarrt bei 119° und ist
Wasser, leicht in heifsem Weingeist löslich. Das *Natrium-*
$H_{35}O_4Na$, und das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{35}O_4K$, wurden durch
der Säure mit wässerigen Lösungen der kohlensauren
d Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Das *Calcium-*
$H_{35}O_4)_2Ca$, ein weifser, krystallinischer Niederschlag, das
alz, $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ba$, eine körnige Fällung, das *Zinksalz*,
$)_2Zn$, und das *Silbersalz* wurden durch Fällung der mit
t versetzten Lösung des Natriumsalzes mit den ent-
den Metallsalzen gewonnen. Wird eine ätherische Lösung
tearinsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd verrieben,
er verjagt, das Silbersalz durch Salzsäure zersetzt und
Alkohol ausgezogen, so erhält man die in sechsseitigen
krystallisirende *Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{35}(OH)O_2$, vom
unkte 83,5 bis 85,5° und Erstarrungspunkte 68 bis 63°.
ystearinsäure von Overbeck[5]), welche durch Verreiben
roxyd mit einer ätherischen Lösung des Bromides der
e auf erwähnte Weise gewonnen wurde, ist mit der
n Saytzew identisch. Bei der Destillation unter

rm. J. Trans. [3] 16, 1050. — 2) JB. f. 1885, 1443. — 3) J. pr.
33, 300; Ber. (Ausz.) 1886, 20; Bull. soc. chim. [2] 45, 255
— 4) JB. f. 1885, 1444. — 5) JB. f. 1866, 330.

gewöhnlichem Druck erleidet die Dioxystearinsäure tiefg
Zersetzung; wird sie aber bei 100 bis 150 mm Druck de
so kann aus der Hauptfraction die Säure $C_{18}H_{34}O_3$ vom Sc
punkte 77 bis 79° und Erstarrungspunkte 69 bis 66° e
werden. Ihr *Natriumsalz*, $C_{18}H_{33}O_3Na$, krystallisirt in
bischen Blättchen; das *Silbersalz*, $C_{18}H_{33}O_3Ag$, wird a
Natriumsalzlösung durch Silbernitrat gefällt. — Die Oxydati
Elaïdinsäure wurde unter denselben Bedingungen wie d
Oelsäure ausgeführt und hierbei eine *isomere Dioxystear*
$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, vom Schmelzpunkte 99 bis 100° und Ersta
punkte 86 bis 85° gewonnen, welche sich auch durch i
deutend gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether v
aus Oleïnsäure erhaltenen Säure unterscheidet. Das *Natri*
$C_{18}H_{35}O_4Na$, und das *Silbersalz*, $C_{18}H_{35}O_4Ag$, sind analysirt
Aus den beiden isomeren Säuren, der Oleïnsäure und der E
säure, bilden sich also bei der Oxydation mittelst Perma
nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{36}O$
isomere Dioxystearinsäuren.

Derselbe und M. Konst. Saytzew [1]) unterzogen fer
Oxystearinsäuren verschiedener Abkunft einer eingehenden P
Zur Darstellung der Oxystearinsäure von Fremy wurde
Mandelöl gewonnene *Oleïnsäure* (100 g) bis zum begin
Erstarren abgekühlt, dann allmählich, damit die Temperatu
über 35° steige, unter Umrühren mit Schwefelsäure (35
66° B.) vermischt und die Mischung, nachdem sie 20 Stund
unter 0° gestanden, in Eiswasser gegossen. Aus dem abgeschie
bald zu einer körnig-krystallinischen Masse erstarrende
wurde die Oxystearinsäure mit Aether ausgezogen und
Umkrystallisiren so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt
85° und der Erstarrungspunkt 68 bis 65° erreicht wurde.
reine Oxystearinsäure scheidet sich aus Aether als krystalli
Pulver, aus Alkohol in sechsseitigen Täfelchen aus; sie lös
zu 8,78 Proc. in Alkohol und zu 2,3 Proc. in Aether b
Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{35}O_3Na$, wird beim Sättigen der

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 541.

ı Säurelösung mit Natriumcarbonat krystallisirt er-
Das *Calciumsalz* enthält 1 Mol. Wasser; das *Silbersalz*,
,Ag, wird durch Fällen der alkoholischen Natriumsalz-
nit Silbernitrat dargestellt. Bei der Einwirkung von Jod-
ɔffsäure auf die Oxystearinsäure entsteht *Monojodstearin-*
ne dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Reduction
nsäure übergeht. Wird die Oxystearinsäure mit rauchen-
säure auf 100° erwärmt, so entsteht eine mit der Oleïn-
mere *Verbindung*, $C_{18}H_{34}O_2$, ein farbloser, in Wasser
hol unlöslicher, in Aether leicht löslicher Syrup, welcher
stärksten Abkühlung flüssig bleibt. Brom und die
ne Flüssigkeit [1]) zeigen keine Einwirkung, mit alkoho-
Kali erwärmt liefert die Verbindung nur Oxystearinsäure.
daher für das *Anhydrid*, $\overline{O-C_{17}H_{34}CO-O-C_{17}H_{34}-CO}$, der
nsäure angesehen. Das Anhydrid bildet sich auch beim
ı der Oxystearinsäure mit verdünnter Schwefelsäure
nit der gleichen Wassermenge), während bei der Ein-
concentrirter Schwefelsäure wahrscheinlich ein Gemisch
hydrides mit anderen ungesättigten Anhydriden entsteht.
obiger Jodstearinsäure gewonnene Oxystearinsäure er-
als mit der Säure von Fremy [2]) identisch. Wird Jod-
re (100 g) mit alkoholischem Kali [60 g KOH auf 200 g
99 procentig)] einen Tag stehen gelassen, so erhält
er der gewöhnlichen Oleïnsäure noch eine isomere
feste Oleïnsäure, vom Schmelzpunkt 40 bis 45°, welche
Brom und Jod vereinigt und bei der Oxydation mit
nat eine bei 78° schmelzende *Dioxystearinsäure* liefert.
msalz, $C_{18}H_{33}O_2Na$, und *Zinksalz*, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$, wurden
. — Um die Bildung zweier verschiedener Oleïnsäuren
en, wird angenommen, dafs der Jodstearinsäure die
$H_3-(CH_2)_{13}-CHJ-CH_2-CO_2H$, der gewöhnlichen Oelsäure
$_{13}-CH=CH-CH_2-CO_2H$ und der festen Oelsäure CH_3
$H_2-CH=CH-CO_2H$ zukommt.

1884, 1823. — [2]) S. 1406.

schmilzt dann bei 14°. 1 Mol. der auf 6° ab
wurde mit 1 Mol. Schwefelsäure (spec. Gewicht
und das Reactionsproduct nach eintägigem bis e
Stehen mit der doppelten Menge Wasser v
entstanden zwei Schichten, eine untere, nur Sc
haltende, und eine obere Schicht, das Reactions
in einen in Wasser löslichen und unlöslichen T
wurde. Das in Wasser unlösliche Product konnte
in einen festen und flüssigen Theil getrennt wer
Theil bestand aus *Oxystearinsäure*[2]) vom Sc
100 Thle. Alkohol (99 procentiger) lösen bei
Säure und 100 Thle. Aether 5,6 Thle. Beim
Säure mit Jod nach Hübl[3]) tritt keine Add
Aethylester schmilzt bei 44°. Wird die Oxys
feuchtem Phosphortrijodid erwärmt, so erhält
säure. Der flüssige, in Aether lösliche Anthe
Alkohol wieder in einen schwer und leicht lös
schieden. Ersterer soll Oxystearinsäureanhydrid
erwies sich als ein Gemisch von Oxystearin-
Das in Wasser lösliche Reactionsproduct besta
oxystearinsäure, $C_{17}H_{33}(OH, SO_3H)CO_2H$, mit bei
substanzen. Die Sulfosäure ist in Alkohol und
vereinigt sich nicht mit Jod und zerfällt beim
Salzsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure.
$[C_{18}H_{33}(OH, SO_3, CO_2)Cu]_2Cu(OH)_2 . 3H_2O$, fällt

Niederschlag. Ssabanejew ermittelte ferner, dafs bei
ıwirkung von Schwefelsäure auf Oleïnsäure ungefähr
. der Oleïnsäure als Sulfosäure erhalten werden, dafs
Proc. der Reaction entgehen und gegen 70 Proc. in
·insäure und deren Anhydrid übergehen.

C. Reimer und W. Will¹) haben einige Derivate der
ure und *Brassidinsäure* dargestellt. Zur Gewinnung der
ure wurde Rüböl mit alkoholischem Kali verseift und die
ıach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure zer-
.öst man nun die ausgeschiedenen Fettsäuren in der
n Menge Alkohol von 95 Proc. auf und kühlt die Lösung
ı, so scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen
ch Wiederholung dieser Operation erhält man sie rein.
ılzt bei 34°. Zur Darstellung der *Brassidinsäure*, $C_{22}H_{42}O_2$,
as aus dem Rüböl ausgeschiedene Fettsäurengemisch
ünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen erhitzt und
etwas Natriumnitrit eingetragen. Durch zweimalige Um-
ation aus Alkohol ist die Säure rein. Das Glycerid
sidinsäure, das *Tri-Brassidin* wird gewonnen, wenn
Thle. Rüböl mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,2 und 1 Thl.
itrit allmählich mischt, die Mischung 24 Stunden lang
fst, die krystallinisch erstarrte, mit heifsem Wasser
ıe Masse in Aether löst und die Lösung unter 0°
Es scheiden sich dann kleine Kryställchen vom Schmelz-
ab. Werden sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so
sie von Neuem bei 36°. Das Glycerid ist in Alkohol
ılich, in Aether und Chloroform leicht löslich. Das
l der Erucasäure konnte nicht isolirt werden, wohl
e das *Di-Erucin*, $(C_{22}H_{41}O_2)_2(OH)C_3H_5$, in dem „Stearin"
rikanten aufgefunden. Dasselbe ist eine gelblichweifse,
Masse, welche sich öfter in den Fässern mit Rüböl,
·em Lagern derselben, absetzt. Diese Masse wurde in
wenig Aether gelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol
·obei sich farblose Krystalle abschieden. Durch noch-

[1]886, 3320.

malige Behandlung mit Aether und Alkohol erhält man dieselben rein. Das Di-Erucin bildet seidenglänzende Krystalle, welche bei 47° schmelzen und in Aether und Ligroïn leicht löslich, auch in heifsem Wasser löslich, in kaltem dagegen fast unlöslich sind. *Di-Brassidin*, $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$, wird durch Behandeln des Di-Erucins mit Salpetersäure und Natriumnitrit in der oben beschriebenen Weise gewonnen. Es schiefst aus Aether, in welchem es schwieriger als Di-Erucin löslich ist, in schwach glänzenden Krystallen an. Die Aethyläther der Eruca- und Brassidinsäure wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Säuren erhalten. *Erucasäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$, ist ein farb- und geruchloses Oel, welches über 360° unzersetzt siedet und bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Der *Brassidinsäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 29 bis 30°. Er siedet unzersetzt über 360°. Die Anhydride der beiden Säuren werden erhalten, wenn man gleiche Moleküle Säure und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade zusammenschmilzt. Das *Erucasäureanhydrid*, $C_{44}H_{82}O_3$, ist ein in Alkohol schwer lösliches Oel, welches in einer Kältemischung zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich ist. *Brassidinsäureanhydrid*, $C_{44}H_{82}O_3$, bildet glänzende Tafeln, welche bei 28 bis 29° schmelzen, sowie in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether und Benzol leicht löslich sind. Die Amide der beiden Säuren entstehen beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherischen, gut gekühlten Lösungen der Anhydride. Das *Erucasäureamid*, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, erscheint in farblosen, bei 84° schmelzenden Nadeln, welche in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich sind. Das *Brassidinsäureamid*, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, schmilzt bei 90° und zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorige Amid, nur im Allgemeinen eine geringere Löslichkeit. Das *Erucasäureanilid* läfst sich aus dem Anhydride oder aus der Säure durch Kochen mit Anilin darstellen und ist eine bei 55° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol. Das *Brassidinsäureanilid*,

NO, schmilzt bei 78°. Durch Destillation der Kalksalze den Säuren sind entsprechende *Ketone*, krystallinische, in l sehr schwer lösliche Substanzen, erhalten worden.

. Brunner[1]) hat die Untersuchung über die *Diundecylen-* $C_{22}H_{40}O_4$ [2]) fortgesetzt. Die Säure schmilzt bei 29 bis 30° let bei 275° (15 mm Druck). Das *Baryumsalz*, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ba$, s *Calciumsalz*, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ca$, werden aus der Ammoniak-ng gefällt. Mit Brom bildet die Säure die *Verbindung* Br_2O_4, ein farbloses Oel. Erhitzt man die Diundecylen-nit Kalilauge auf 120 bis 130°, so erhält man ungefähr Gesammtmenge an Undecylensäure (Siedepunkt 164 bis 15 mm Druck). Die Diundecylensäure ist somit als eine enoxyundecylsäure, $CH_2=CH-(CH_2)_8-CO-O-(CH_2)_{10}-CO_2H$, sen. Leitet man Jodwasserstoff in verflüssigte Undecylen-s zur vollständigen Sättigung, so entsteht *Monojodundecyl-* $_1H_{21}JO_2$, eine farblose, bei 24° schmelzende krystallinische . Bromwasserstoff liefert analog *Monobromundecylsäure*, O_2, einen bei 35° schmelzenden Körper. Die ätherische der Jodundecylsäure reagirt schon in der Kälte auf nsaures Silberoxyd. Destillirt man nach dem Verjagen ers den Rückstand, so geht zwischen 274 bis 276° *lensäure*, $C_{22}H_{40}O_4$, über, welche bei 29 bis 30° schmilzt, is 275° (15 mm Druck) siedet und demnach mit der aus nsäure durch Polymerisation in der Wärme entstandenen lensäure identisch ist. — F. Krafft[3]) fand, dafs auch der icinusöldestillation zurückbleibende, kautschukähnliche m Theil durch Polymerisation der Undecylensäure ent-ird dieser Körper mit alkoholischem Kali während Stunden im Autoclaven bei circa 160° verseift und schiedene Säure destillirt, so geht zuerst Undecylen-r. Aufserdem erhält man noch eine bei 230 bis 240° uck) übergehende Säure.

ckenkamp[4]) machte Mittheilung über den Einflufs

1886, 2224. — [2]) JB. f. 1884, 1464. — [3]) Ber. 1886, 2228. — Kryst. 12, 169.

des Wasser- und Alkoholgehaltes auf die geometrischen Form der *Cholsäure*. Sowohl die wasserfreien als die wasserhalti und die verschiedenen alkoholhaltigen Krystalle der Cholsä gehören dem rhombischen Systeme an. Die freie Cholsä scheidet sich aus heifsem Wasser in mikroskopischen Prism dagegen aus Butylalkohol in schönen, dicken Tafeln aus. Säure ohne Wasser und ohne Alkohol ist auffallend hemiëdri und hemimorph. Die Cholsäure mit Wasser, $C_{20}H_{40}O_5 . H$ liefert, aus verdünnter Essigsäure krystallisirend, meist na förmige, hemiëdrische und hemimorphe Krystalle. Cholsäure *Methylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . CH_3OH$, erscheint in sphenoïdis hemiëdrischen Krystallen, Cholsäure mit *Aethylalkohol*, $C_{20}H$ $. C_2H_5OH$, in Kryställchen. Die Krystalle der Cholsäure *Propylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_3H_7OH$, zeigen aufser der Pyram noch das Brachydoma. Cholsäure mit *Allylalkohol*, $C_{20}H$ $. C_3H_5OH$, und mit *Aethylenglycol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_2H_4(OH)_2$, hat dieselbe Form einer rhombischen Pyramide. Auf das Ax verhältnifs hat der Eintritt von Wasser keinen nennenswert Einflufs; der Eintritt von Alkohol bewirkt eine merkbare V änderung und zwar bis zum Propylalkohol eine continuirli in der Weise, dafs das Verhältnifs *a* : *c* nahezu constant blei während sich das Verhältnifs *b* : *c* der Einheit nähert.

Säuren der aromatischen Reihe.

S. Gabriel[1]) hat Seine[2]) Versuche über die Einwirku von *Salpetrig-* und *Untersalpetersäure* auf *ungesättigte Verbi dungen* fortgesetzt. Sättigt man Eisessig (10 Thle.), worin *Aeth diphtalid* (1 Thl.) aufgeschlämmt ist, mit salpetriger Säure u erwärmt unter weiterem Durchleiten desselben Gases auf de Wasserbade, so gehen die gelben Krystalle des Aethindiphtal

---

[1]) Ber. 1886, 836. — [2]) JB. f. 1885, 1504.

ung und es scheiden sich feine, wasserhelle Nadeln von *diphtaliddinitrür*, $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_6H_4(-CO-,\overline{O)-C}(NO_2)$ $NO_2)-CH=\overline{C-(O},-CO-)C_6H_4$, aus. Dieselben lösen sich üblichen Lösungsmitteln nicht oder fast nicht, färben berhalb 140° gelb und verwandeln sich bei etwa 160° heftigem Schäumen in eine starre, gelbe Masse. Beim Er- mit Nitrobenzol oder Eisessig werden sie gelöst, indem sie Entwickelung brauner Dämpfe in *Mononitroäthindiphtalid* hen: $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_{18}H_9O_4(NO_2) + HNO_2$. Die letztere dung ist auch in der essigsauren Mutterlauge der obigen en und wird daraus durch Alkohol abgeschieden. Sie feine, schwefelgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem , spurenweise in heifsem Alkohol, Aether, Schwefelkohlen- Chloroform, leicht in heifsem Nitrobenzol, aus dem sie in , gelben Nadeln krystallisirt. Sie bräunt sich oberhalb nd schmilzt bei 240° unter heftigem Schäumen. Sie löst heifser Kalilauge, in alkoholischer mit violettrother Farbe. nan bei der Darstellung von *Aethindiphtalid* [1]) die Mischung rnsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat statt bis 220° längere Zeit auf 250 bis 260° erhitzt, so ent- *ethylidenphtalid*, $C_6H_4=[-C(=CH-CH_3)-O-CO-]$ [Rosers [2]) *äthyliden*], welches aus dem Product durch Wasserdampf ieben werden kann. Es ähnelt sehr dem Methylen- ist jedoch in Petroläther löslich und wird daraus in bei 64° schmelzenden Krystallen erhalten. Durch Sättigen ösung des Körpers in Benzol mit Untersalpetersäure (mit ger Säure wird nur eine amorphe Substanz erhalten), sten und Vermischen des verbleibenden Oeles mit 3 Vol. werden Krystalle von *Aethylidenphtaliddinitrür*, C_6H_4 $O_2, CHNO_2-CH_3)-O-CO-]$, erhalten. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, wasserhelle Säulen, welche schmelzen. Durch zweistündiges Erwärmen von Aethy- talid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird *Propio- o-carbonsäureamid*, $C_2H_5-CO-C_6H_4-CO-NH_2$, erhalten.

eselbe wird genauer angegeben. — [2]) JB. f. 1885, 1487.

Es krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, die gegen 150° sintern, bei 159° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform lösen. — Erhitzt man *Aethylendibenzoyldicarbonsäure*, $C_{18}H_{14}O_6$ $=(COOH-C_6H_4-CO-CH_2-)_2$, mit (5 Thln.) alkoholischem Ammoniak etwa sieben Stunden lang auf 100°, concentrirt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und säuert an, so wird eine zweibasische Säure, $C_{18}H_{13}NO_4 (= C_{18}H_{14}O_6 + NH_3 - 2H_2O)$, zuerst als gelbe Emulsion, dann in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden. Dieselben schmelzen bei 230 bis 232°, lösen sich leicht in heifsem Alkohol, wenig in heifsem Eisessig und Aether, sehr wenig in Chloroform und kaum in den sonstigen Lösungsmitteln. Da die Säure wahrscheinlich die beiden Carboxyle noch enthält, so ist sie vielleicht eine *Pyrroldibenzoësäure*, $(CO_2H-C_6H_4C{=}CH-CH{=}C$


NH

$-C_6H_4-COOH$?). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Eisessig vertheilte Säure wird eine Verbindung $C_{18}H_{10}N_2O$ erhalten, die aus siedendem Eisessig in kleinen, hellgelben, rhombischen Täfelchen krystallisirt, bei 210° unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, sich schwer in heifsem Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, Benzol, Chloroform und noch schwerer in den sonstigen Lösungsmitteln löst. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Nitrosoreaction.

J. U. Nef[1]) hat Seine[2]) Untersuchung über *Benzochinoncarbonsäuren* fortgesetzt und im Zusammenhange mitgetheilt. Wir ergänzen zunächst das frühere Referat nach der ausführlichen Mittheilung in einigen Punkten. Zur Oxydation des Durols zu *Durylsäure* werden auf 20 g Durol 500 ccm der Salpetersäure von angegebener Stärke angewandt. *Diamidodurylsäure* giebt, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 140° erhitzt, ein *Acetylderivat*, welches aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt 275° gefällt wird. Das *Silbersalz des Durylsäurechinons*, $C_6O_2(CH_3)_3CO_2Ag$, fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von

[1]) Ber. 1886, 516; Ann. Chem. 237, 1. — [2]) JB. f. 1885, 1526, 1528 u. 1609.

itrat in goldgelben Nadeln aus, die sich in kaltem Wasser in heifsem leichter lösen und beim Erhitzen verpuffen. Stehen desselben mit einer ätherischen Jodäthyllösung er *Durylsäurechinonäthyläther*, $C_6O_2(CH_3)_3CO_2C_2H_5$, ge-, welcher aus Ligroïn in gelben, bei 51° schmelzenden krystallisirt und unzersetzt sublimirt. *Dioxydurylsäure* wird Chinonsäure besser als mit Zinkstaub mit schwefliger Säure ellt, welche die Umwandlung schon in der Kälte bewirkt, e Chinonsäure aufzulösen. Die aus schwefliger Säure umisirte Säure schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Sie ist in und Aether *leicht* löslich, und besitzt einen charakten, süfslichen Geruch. Die alkalische Lösung färbt sich nählich durch gelb und roth rothviolett. *Dioxydurylsäure-ther*, $C_6(OH)_2(CH_3)_3COOC_2H_5$, wird durch Digestion des äureäthers (s. oben) mit concentrirter schwefliger Säure bei onnen. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, r farblose, spiefsige Nadeln vom Schmelzpunkt 109° und süfslichem Geruch. In Ligroïn ist er nicht löslich. Die ne Lösung ist farblos, wird aber beim Erwärmen in Folge seifung violett. Eisenchlorid oxydirt ihn unter schwacher bung zum Durylchinonsäureäther, ebenso Salpetersäure. urylsäurechinon mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht Wasserbade (eine halbe Stunde) erwärmt, so geht es unter iureentwickelung quantitativ in *Mononitropseudocumol-* $C_6O_2(CH_3)_3NO_2$, über, welches auf Zusatz von Wasser in en glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113° aus-)asselbe ist eines der beständigsten Chinone und wird inges Kochen mit concentrirter Salpetersäure kaum an-. Es sublimirt leicht, hat schwachen Chinongeruch und leicht in Aether, Chloroform, Benzol, nicht in Wasser alien. Durch Erhitzen mit concentrirter schwefliger Säure as Alkohol auf 100° wird es in *Mononitropseudocumol-non*, $C_6(OH)_2(CH_3)_3NO_2$, übergeführt, das beim Erkalten n, goldgelben Spiefsen auskrystallisirt. Aus Aether kry- letzteres in breiten, goldgelben Nadeln vom Schmelz-)6°, es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform

und Eisessig, etwas auch in heifsem Wasser. Durch Natronlauge wird es blauviolett gefärbt und mit schwach grünlichgelber Farbe gelöst; Eisenchlorid sowie concentrirte Salpetersäure führen es in das Chinon über. — Die dreibasische Säure, *Methyl-p-dinitrotrimellithsäure*, $C_6(NO_2)_2(CH_3)(CO_2H)_3$, die neben Dinitropyromellithsäure bei der Oxydation von Dinitrodurylsäure entsteht, ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich, aber in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether; aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt sie in Nädelchen. Sie bildet ein in Wasser zerfliefsliches *Kalksalz*. Basisches Bleiacetat giebt mit dem neutralen Ammonsalz ein schön gelbes *basisches Bleisalz*. Das *Silbersalz* wird nur durch längeres Kochen mit Silbernitrat gefällt; es bildet schwer lösliche, gelbe Krystallblätter. — Die bisher[1]) für Azopyromellithsäureäther gehaltene Substanz ist nunmehr als *Diamidopyromellithsäureäther*, $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$, erkannt und zwar besonders durch die Bildung einer *Diacetylverbindung*, $C_6(NHCOCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_4$, welche sich bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° bildet; aus heifsem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°. — *Chinontetracarbonsäure-Aethyläther* (*Pyromellithsäurechinonäthyläther*), $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_4$, wird durch Behandlung von Diamidopyromellithsäureäther (5 g) mit (40 ccm) Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) in der Kälte erhalten. Beim Eingiefsen in Wasser fällt das Chinon in goldgelben Nadeln aus; aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 148 bis 149°. Es ist geruchlos, sublimirbar, sehr beständig gegen Salpetersäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in warmem; salzsaures Hydroxylamin wirkt nur reducirend. Durch Verseifung entsteht Dioxypyromellithsäure. Die gelbe Lösung des Pyromellithsäurechinonäthers in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt und blau fluorescirend; auf Zusatz von Wasser scheidet sich *Dioxypyromellithsäure-Aethyläther* (*Hydrochinontetracarbonsäureäther*), $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$, in Nadeln aus. Derselbe krystallisirt in hellgelben, bläulich schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis

---

1) Auch noch in der Mittheilung in Ber. 1886, 516.

blimirt unzersetzt und löst sich leicht in Alkohol, Aether, zu rein blau fluorescirenden Lösungen. Die alkoholische wird durch Eisenchlorid blaugrün. Salpetersäure (1,4) e Substanz beim Erwärmen in das Chinon über. Bromist ohne Einwirkung. Verdünnte Natronlauge löst sie dert mit gelber Farbe, concentrirte scheidet ein tief rothes Natriumsalz aus (ebenso Natriumäthylat in ätheLösung). Warme Natronlauge wirkt verseifend. Die zeigt demnach grofse Aehnlichkeit mit dem Chinonlicarbonsäureäther (p-Dioxyterephtalsäureäther). Die durch ng des Aethers erhaltene *Dioxypyromellithsäure* (*Hydroracarbonsäure*), $C_6(OH)_2(COOH)_4$, krystallisirt aus heifsem, haltigem Wasser in schwach gelben, breiten Nadeln, bei 100° getrocknet, noch $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten, nicht ohne Zersetzung durch Erhitzen austreiben läfst. Wasser, besonders heifsem, ziemlich leicht löslich, in sten Lösungsmitteln schwer. Die Lösungen sind gelb er Fluorescenz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenntensiv und rein blau gefärbt, die Färbung bleibt tagere Salze zeigen in Lösung gelbe Farbe mit grünlicher nz. Das *Silbersalz*, $C_6(OH)_2(COOAg)_4$, ist ein citronenockiger Niederschlag; trocken ist es lichtbeständig. Das bildet einen hellgelben, flockigen, das *Baryumsalz* einen , körnigen Niederschlag. Charakteristisch ist das *alz*, welches beim Kochen der Säure mit concentrirter ge in gelblichen Prismen ausfällt, die in Natronlauge der Siedehitze sehr schwer löslich sind. Die Dioxythsäure kann durch Oxydationsmittel nicht in die ente Chinontetracarbonsäure übergeführt werden (es wird ge Fälle erinnert). Sowie der p-Dioxyterephtalsäurech Reductionsmittel in ein Derivat des Hexamethylens, nylobernsteinsäureäther, verwandelt wird, so der Dioxyhsäureäther in den *p-Diketohexamethylentetracarbonsäurer*, $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4$. Zu einer concentrirten, heifsen, hen Lösung des ersteren (2 g) wird viel Zinkstaub (10 g) und dann unter starkem Umschütteln concentrirte

Salzsäure; aus dem Filtrat wird die neue Substanz durch Zusat von Wasser in farblosen Nadeln abgeschieden. Sie wird auc erhalten durch Behandlung einer alkoholischen Lösung vo *Diamidopyromellithsäure-Aethyläther* mit Zinkstaub und verdünnte (1 : 1) Schwefelsäure: $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2H + 2H_2$ $= C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2NH_3$. Die in Alkohol und Aeth leicht löslichen Nadeln enthalten Krystallwasser und schmelze darin bei 94°; bei 110° entweicht das Wasser und die Substa wird hart und körnig; sie schmilzt nunmehr bei 142 bis 14 und ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohle stoff. Aus der ätherischen Lösung fällt Natriumäthylat zuer ein farbloses, bei weiterem Zusatz ein blafs rosafarbenes Sa Kalilauge löst den Aether mit gelber Farbe, Säuren fällen il unverändert aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösu kirschroth. Brom in Schwefelkohlenstoff führt die Substa alsbald glatt in Hydrochinontetracarbonsäureäther über. D Gegenwart von Ketongruppen wird durch die Reactionsfähi keit des Körpers mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essi saurem Ammoniak bewiesen; die hierbei entstehenden Produc gleichen im Allgemeinen den aus Succinylbernsteinsäureäth erhaltenen. Eine am Schlusse angefügte Tabelle läfst noc deutlicher die Aehnlichkeit der Eigenschaften der nachstehend vier Paare erkennen: Succinylbernsteinsäureäther und p-Diket hexamethylentetracarbonsäureäther, p-Dioxyterephtalsäureäther und Dioxypyromellithsäureäther, p-Dioxyterephtalsäure un Dioxypyromellithsäure, p-Diamidoterephtalsäureäther [2]) und Di amidopyromellithsäureäther.

A. Hantzsch [3]) hat eine allgemeine *Synthese* der höh molekularen *Furfurankörper* aufgefunden, welche in der Ein wirkung von *Monochloracetessigäther* auf *Phenole* resp. *Natrium phenolate* besteht. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, inde z. B. beim gewöhnlichen Phenol zunächst *Phenoxylacetessigäthe* gebildet wird: $C_6H_5(ONa) + CH_3{-}CO{-}CHCl{-}COOC_2H_5 = NaCl$ $+ C_6H_5{-}O{-}CH(COCH_3){-}COOC_2H_5$, aus welchem dann durch

[1]) Baeyer, dieser JB. S. 1393. — [2]) Daselbst. — [3]) Ber. 1886, 1290.

ation das Furfuranderivat, $C_6H_4=[-O_{[1]}-C(COOC_2H_5)$ $)_3)-]$, entsteht. Als das einfachste Glied dieser Reihe ist Fittig und Ebert[1]) entdeckte und von Rössing[2]) aus phenoxylessigsäure dargestellte *Cumaron*, $C_6H_4=[-O_{[1]}$ $I_{[2]}-]$, anzusehen, während die *Cumarilsäure* als *Cumaron-säure*, $C_6H_4=[O_{[1]}-C(COOH)=CH_{[2]}-]$, erscheint. Das rfuranderivat ist demgemäfs als *β-Methylcumaron-α-ureäther* oder *β-Methylcumarilsäureäther* zu bezeichnen. r Darstellung wird absolut trockenes Phenolnatrium (am bereitet durch Lösen von Phenol in der berechneten atriumäthylat und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 10°) mit der entsprechenden Menge Chloracetessigäther ter Kühlung zusammengebracht, die dicke, rothe Flüssig- Vasser gegossen und in ätherischer Lösung mehrmals n. Das von Aether befreite dunkle Oel besteht wesent- Phenoxylacetessigäther, es ist nicht krystallisirbar und ersetzt destillirbar. Löst man es unter Kühlung in (dem Volum) concentrirter Schwefelsäure und giefst nach einigen in Wasser, so scheidet sich *β-Methylcumarilsäureäther* us, welches aus der ätherischen, durch kohlensaures ockneten Lösung allmählich krystallisirt. Aus Benzol der Aether in grofsen, rhombischen Tafeln vom unkt 51°. Er siedet unzersetzt bei 290° (uncorr.). Durch hes Kali wird er schnell verseift. *β-Methylcumarilsäure*, $H_3)COOH$, krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol beim n in kurzen, glänzenden Prismen, sublimirt, vorsichtig ist unzersetzt, zerfällt aber, schnell erhitzt oder beim (188 bis 189°), in Kohlensäure und Methylcumaron. *lz*, $C_{10}H_7O_3K.H_2O$, scheidet sich nach dem Verseifen rs beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln aus. wird es wasserfrei. *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_7O_3(NH_4).H_2O$, tig gruppirte Nadeln, verliert bei 110° neben dem es Ammoniak. *Baryumsalz*, $(C_{10}H_7O_3)_2Ba.3H_2O$, kry- us heifsem Wasser in glänzenden Krystallen, wird bei

. 1882. 954. — [2]) JB. f. 1884, 1041.

130° wasserfrei. *Silbersalz*, $C_{10}H_7O_3Ag$, krystallinisch, ...
kochendem Wasser in mikroskopischen Prismen er...
β-Methylcumaron, $C_9H_8O = C_6H_4=[-O_{[1]}-CH=C_{[2]}(CH_3)-]$, ...
aus β-Methylcumarilsäure durch Destilliren oder Erhit...
Kalk. Es riecht ähnlich wie Naphtalin, jedoch angenehme...
bei 188 bis 189° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. ...
Hydroxylamin und Phenylhydrazin ist es indifferent. ...
Oxydationsmittel wird es total verbrannt. — Das oben e...
directe Reactionsproduct von Natriumphenolat auf Chlorac...
äther scheidet, in Kalilauge gelöst, in der Kälte langsam...
beim Kochen, perlmutterglänzende Schuppen von *phenox...*
saurem Kali, $C_6H_5-O-CH_2-COOK$, ab, woraus hervorge...
jenes Product wirklich Phenoxylacetessigäther enthält. Auc...
man die Phenoxylessigsäureäther durch eine ganz analoge R...
nämlich Umsetzung von Natriumphenolaten mit Chloressi...

A. Hantzsch und E. Lang[1]) haben sodann zum ...
Nachweise, dafs die Cumarilsäure und die im vorigen ...
beschriebene *β-Methylcumarilsäure* wirklich homologe ...
seien, nach den zu jeder dieser beiden Säuren führend...
thetischen Methoden eine Dimethylcumarilsäure dargeste...
die so erhaltenen Substanzen identisch gefunden. Na...
Methode von v. Pechmann und Duisberg[2]) kann aus p...
und Acetessigäther *Dimethylcumarin*, $_{[1]}CH_3-C_6H_3=[-O_{[4]}-$...
$=C_{[3]}(CH_3)-]$, leicht und glatt erhalten werden. Durch ...
lung desselben mit Brom wird das *Monobromdimethylc...*
$C_7H_6=[-O-CO-CBr=C(CH_3)-]$, und durch Eintragen des l...
in heifse, alkoholische Kalilauge das Kaliumsalz der *D...*
cumarilsäure, $C_9H_4(CH_3)_2O_3$, erhalten. Andererseits wurd...
Reaction von p-Kresolnatrium auf Chloracetessigäther und ...
sation des Productes ein *Dimethylcumaroncarbonsäureäth...*
Schmelzpunkt 55° und Siedepunkt 298 bis 300° und du...
seifung desselben die entsprechende Säure dargestellt. ...
erwies sich als identisch mit der vorstehenden Dimethyl...
säure. Beide Säuren krystallisiren aus Alkohol in kurzen ...

---

[1]) Ber. 1886, 1298. — [2]) JB. f. 1883, 1065.

feln, welche bei 224 bis 225° ohne Zersetzung schmelzen, i etwas höherer Temperatur langsam Kohlensäure ent- Sie geben mit Schwermetallsalzen dieselben Fällungen. ;rhitzen des Natronsalzes mit Kalk wird *Dimethylcumaron*, $I_3)_2O$, als indifferentes, unter 728 mm Druck bei 210° s Oel erhalten. Bezüglich der Leichtigkeit dieser Spal- ht die Dimethylcumarilsäure somit zwischen der unzer- stillirbaren Cumarilsäure und der schon beim Schmelzen ltenden β-Methylcumarilsäure.

Hantzsch und G. Pfeiffer[1]) haben die von Ersterem dene Methode zur Synthese von Furfuranderivaten[2]) zur ıng von *Furfurankörpern der Phenanthrenreihe* angewendet. ıdensation zwischen Chloracetessigäther und α- resp. ɔlnatrium verläuft glatter als mit Phenol und in den- ɪeiden Phasen. Man erhält reichlich 35 Proc. der be- n Menge an *Methylnaphtofurfurancarbonsäureäther*[3]), $C_{10}H_6$ [$COOC_2H_5$)=C(CH_3)–], und zwar je einen aus α- und ɔl. Beide krystallisiren aus Alkohol in glänzenden, Nadeln von gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz; ɪen sehr leicht verseift; die beiden Säuren zerfallen schon beim Erhitzen, glatt bei der Destillation mit Kohlensäure und Methylnaphtofurfuran. Der α-Aether bei 108°. Die *Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäure*, $'H_3)_\beta COOH_\alpha$, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen ı, aus Eisessig oder Essigäther in strahlig vereinigten Nädelchen. Von Wasser wird sie kaum, von anderen ɪchwer gelöst. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch gelatinös gefällt. Sie schmilzt bei 243 bis 245° unter ɪng und partieller Zersetzung. Die Salze sind schwer ɪit Ausnahme der Alkalisalze; diese und die der alka- Erden krystallisiren in Nadeln, die übrigen sind amorph. *-naphtofurfuran*, $C_{12}H_7(CH_3)O$, wird am bequemsten er-

. 1886, 1301. — [2]) Dieser JB. S. 1418. — [3]) Dieser Bezeichnung Princip zu Grunde, die complicirteren Furfurankörper nach dem Furfuranringe verbundenen aromatischen Ringe zu benennen; 'on wäre hiernach als *Benzofurfuran* zu bezeichnen.

halten, indem man Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäureäther mit überschüssigem alkoholischem Kali zur Trockne eindampft und trocken destillirt. Es bleibt lange flüssig und scheidet sich auch aus der Lösung zunächst als Oel ab. Einmal erstarrt, schmilzt es bei 34 bis 35° und siedet dei 297 bis 299° (uncorr.). Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, riecht aromatisch, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und verharzt allmählich. Silberlösung reducirt es beim Kochen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett; durch Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche durch Alkalien gelbbraun, durch Säuren wieder grün wird. — *Methyl-β-naphtofurfurancarbonsäureäther*[1]) schmilzt bei 100°, die zugehörige *Säure* bei 253 bis 254°. Ihr *Natriumsalz*, $C_{14}H_9O_2Na.4H_2O$, krystallisirt in glänzenden, bläulich fluorescirenden Nadeln. Das daraus nach Obigem gewonnene *Methyl-β-naphtofurfuran* erstarrt leichter als die α-Verbindung und schmilzt bei 59°; seine schwefelsaure Lösung wird beim Erhitzen rein blau.

A. Hantzsch[2]) versuchte, wiewohl ohne Erfolg, den Furfuransauerstoff in aromatischen Furfuranderivaten vermittelst Phosphorpentasulfid und Ammoniak durch Schwefel resp. Imid zu ersetzen. Wird *Methylcumarilsäureäther* vorsichtig mit Phosphorpentasulfid erwärmt, so wird er in *Methylthiocumarilsäureäther*, $C_8H_4O(CH_3)COSC_2H_5$, umgewandelt, welcher sich bei der Behandlung des Productes mit Wasser in feinen, gelben Nadeln ausscheidet. Durch Aufnehmen in Aether gereinigt, bildet er glänzende, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird Methylcumarilsäure regenerirt. Aus *Cumarilsäuräther* (aus Cumarilsäure auf übliche Weise erhalten, Schmelzpunkt 27°, Siedepunkt 274° bei 720 mm Druck), *Methylcumaron* oder *Methyl-α-naphtofur-*

---

[1]) Wegen der Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit den α-Körpern hält H. die aus β-Naphtol erhaltenen für Abkömmlinge des β-Naphto-α-Furfurans, welches, wie das α-Naphtofurfuran, dem Phenanthren analog constituirt ist, während das β-Naphto-β-Furfuran dem Anthracen entsprechen würde. — [2]) Ber. 1886, 2400.

›nnte durch Phosphorsulfid kein wohl definirtes Reactionspro- ıalten werden. Von überschüssigem alkoholischem Ammo- weckmäſsig unter Zusatz von Chlorzink) wird Methyl- ıäureäther erst bei 250 bis 300° angegriffen, und zwar Bildung von *Methylcumarilamid*, $C_8H_4O(CH_3)CONH_2$, aus heiſsem Wasser in kleinen, bei 145° schmelzenden krystallisirt. Auch in solchen Furfuranderivaten, welche ›bäthoxyl mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom *nicht* mid ersetzt, selbst Methyl-β-naphtofurfuran wird von ıchem Ammoniak bei 300° nicht angegriffen.

h Demselben[1]) reagiren wie Phenol auch die *mehr-* ı *Phenole* in Form ihrer Natriumverbindungen auf *Mono- essigäther*, d. h. unter Bildung von zunächst Phenoxylacet- ır, sodann Furfurancarbonsäureäther. Jedoch können ıplicationen eintreten theils durch Anlagerung *mehrerer* ringe an den Benzolkern, theils durch verschiedene *Art* ıgerung, und zwar entstehen bei der Einwirkung von ıatrium auf Chloracetessigäther diese verschiedenen Pro- ben einander, gleichviel, welches Mengenverhältniſs an- t war. Zur Gewinnung der *Oxycumaronderivate* empfiehlt leichwohl, gleiche Moleküle auf einander wirken zu lassen. ›m in Alkohol gelöstem Natrium fügt man 1 Mol. Resor- 1 Mol. Chloracetessigäther, kocht bis zum Eintritt neu- ıaction auf dem Wasserbade und destillirt den Alkohol Rückstand enthält schon das fertige Furfuranderivat, *›ymethylcumarilsäureäther*, $C_6H_3(OH)_{[1]}{=}[-O_{[3]}-C(COOC_2H_5)$ $_3)\!-]$, so daſs hier also die Condensation ohne Anwen- ı Schwefelsäure verläuft. Der in verschiedener Weise Rückstande isolirbare Körper bildet weiſse Nadeln vom ›unkt 178°, ist leicht in Aether, weniger in Alkohol, noch n Benzol löslich. In wässerigen Alkalien löst er sich leicht bei hinreichender Verdünnung hellblau fluorescirenden ıt; bei längerem Stehen, schneller beim Kochen verschwin- Fluorescenz unter gleichzeitiger Verseifung des Aethers.

---

[1]) 1886, 2927.

Die freie *m-Oxymethylcumarilsäure*, $[C_8H_3O(OH, CH_3, COOH)]_2 . H_2O$, bildet in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden und bei 226° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Das *m-Oxymethylcumaron*, $C_8H_4(OH)O(CH_3)$, wird aus der Säure durch schnelle Destillation erhalten. Es bildet blendend weifse Nadeln, riecht naphtolähnlich, schmilzt bei 96 bis 97° und krystallisirt am besten aus Benzol oder heifsem Wasser, da es in Aether und Alkohol zu leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich sehr leicht, mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und färbt sich an der Luft allmählich grün. Alle diese Oxycumaronkörper geben, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt (der Aether erst stark erhitzt), eine violette Färbung. Sie gehören zur Metareihe, weil der Oxymethylcumarilsäureäther bei nochmaliger Behandlung mit Natriumäthylat und Chloracetessigäther (dann Schwefelsäure) die beiden isomeren Difurfuranderivate (s. weiter unten) giebt; die isomeren Anaderivate (1, 3, 2), welche nur ein Difurfuranderivat liefern könnten, sind nicht beobachtet worden. — Zur Darstellung der *Benzoldifurfuranderivate* wird trockenes *Resorcindinatrium* (erhalten durch Lösen von 2 At. Natrium in Alkohol, Eintragen von 1 Mol. Resorcin, Abdestilliren des Alkohols und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 120°) unter Kühlung mit 2 Mol. Chloracetessigäther übergossen und das syrupöse, wesentlich aus Resorcyldiacetessigäther bestehende Product in concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das nach mehreren Stunden durch Wasser abgeschiedene Product besteht aus zwei isomeren *m-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäthern*, $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_2 \equiv [-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]_2$. Der in sehr kleiner Menge entstehende α-Aether (dem Anthracen analog constituirt?) krystallisirt aus absolutem Alkohol in haarfeinen, schwach grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, der in reichlicherer Menge gebildete β-Aether (dem Phenanthren entsprechend?) in bei 140 bis 141° schmelzenden, leichter löslichen, kleineren Nadeln von weifser Farbe, die zu lockeren, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Beide werden leicht verseift; die beiden *m-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäuren*, $C_{10}H_2O_2(CH_3)_2(COOH)_2$, werden durch Säuren ab

artige, kaum filtrirbare Masse gefällt; aus Aether, in den r schwer übergehen, hinterbleiben sie als weifse, mikro-llinische Massen, die sich kaum in Wasser, etwas leichter kohol lösen, und erst weit über 310° unter Zersetzung zen. Auch ihre Salze sind einander sehr ähnlich; sie bil-nit Ausnahme der Alkalisalze, sämmtlich sehr schwer oder cht lösliche Fällungen. Das *m-Benzo-β-dimethyldifurfuran*, -O–CH–C(CH_3)–$]_2$, wird aus dem Kaliumsalz der ent-enden Carbonsäure durch Destillation als hellbraunes Oel ge-n, das, in einer Kältemischung erstarrt, bei circa 17° schmilzt 70° (unter 720 mm Druck) siedet. Sämmtliche Difurfuran-e geben mit concentrirter Schwefelsäure eine rein blaue action.

Lang[1]) hat die Einwirkung von *Monochloracetessigäther loroglucinnatrium* untersucht. Wie bei der Reaction zwischen in und Chloracetessigäther, entsteht, je nachdem 1 Mol. glucin als Mono-, Di- oder Trinatriumverbindung mit 1, 3 Mol. Chloracetessigäther reagirt, vorwiegend ein Derivat *Dioxycumarons*, eines *Oxybenzodifurfurans* oder eines *Benzo-rans.* Alkohol befördert die Bildung des Dioxyproductes, nheit desselben die des Trifurfuranderivates; auch ent-wie beim Resorcin, ersteres direct, letzteres erst durch sation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure. Die lung der einzelnen Furfuranderivate des Phloroglucins ht im Uebrigen wie beim Resorcin. Wegen der Symmetrie loroglucins giebt es nur *ein* Monofurfuranderivat, den *Dioxymethylcumarilsäureäther*; $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[3]})=[-O_{[6]}$ $OC_2H_5)=C_{[4]}(CH_3)-]$. Er bildet weifse, zu Warzen ver-Nädelchen vom Schmelzpunkt 242°. Seine alkalische fluorescirt blau; beim Kochen verliert sie die Fluores-d enthält dann ein Salz der *m-α-Dioxymethylcumarilsäure*, $)H)_2O(CH_3)COOH)_2 . H_2O$. Sie wird bei 120° wasserfrei milzt bei 281° unter Bräunung und Kohlensäureentwicke-Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich. Mit warmer

r. 1886, 2934.

Schwefelsäure giebt sie eine indigblaue Lösung, ebenso der Aether. *Oxybenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther* scheinen sich als Nebenproduct bei der Darstellung des *Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureäthers*, $C_6[-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]_3$, zu bilden. Letzterer wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform oder einem Gemische von Alkohol und Benzol in schneeweifsen, kugelig aggregirten Nädelchen gewonnen. Dieselben färben sich bei 260° braun und schmelzen bei 296 bis 298° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Der Aether ist im Allgemeinen sehr schwer löslich, am leichtesten noch in siedendem Chloroform. Wässerige Kalilauge verseift ihn schwer, bei Zusatz von Alkohol und Erwärmen jedoch leicht. Die durch Salzsäure gefällte *Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_9 . H_2O$, gleicht der Kieselgallerte und kann erst nach dem Eindampfen zur Trockne abfiltrirt werden. Sie ist auch in Alkohol und Aether kaum löslich, ihre Salze sind meistens unlöslich und gelatinös. Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_9O_9)_2Ba_3 . 7 H_2O$ (bei 130° wasserfrei), ist dicht mikrokrystallinisch und unlöslich. Durch Eindampfen des reinen Aethers mit wenig Kali und Kalk und Destilliren werden nur sehr kleine Mengen des *Benzotrimethyltrifurfurans*, $C_6[-O-CH=C(CH_3)-]_3$, erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 120° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es bräunt sich langsam an der Luft und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schmutzig grünbraune Lösung.

Bringt man nach E. Baumann[1]) in Wasser gelöste Alkohole mit Benzoylchlorid zusammen und schüttelt mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so erhält man die *Aether der Benzoësäure*. Diese Reaction läfst sich mit Vortheil zum Nachweise kleiner Mengen Alkohol, auch bei starker Verdünnung, benutzen. Sie eignet sich ferner besonders zur Darstellung der Benzoësäureäther der *Kohlenhydrate*, und zwar läfst sich eine gröfsere oder geringere Zahl von Benzoylgruppen einführen; freilich entstehen dabei immer Gemenge, die sich oft schwer

---

[1]) Ber. 1886, 3218.

ı lassen. Auch ist die Aetherificirung nie eine vollständige. z. B. eine Lösung von 5 g *Traubenzucker* in 15 g Wasser 0 ccm 10 procentiger Natronlauge und 30 ccm Benzoyl- geschüttelt, so werden 13 g eines Aethergemisches erhal- essen Zusammensetzung einem *Tetrabenzoyltraubenzucker*, $_{;}(C_7H_5O)_4$, nahe kommt. Dasselbe bildet eine weifse, ich krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 60 bis 64°, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ständig gegen Säuren und Alkalien, durch welche es erst Kochen langsam zersetzt wird. Wird das Benzoylchlorid schung *allmählich* zugesetzt, so resultiren flüssige oder sige Producte. Die Unlöslichkeit der Benzoyläther in ermöglicht ihre Anwendung zum *Nachweise des Trauben-*: 1 bis 2 mg Traubenzucker, in 100 ccm Wasser gelöst, beim Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid und der ent- nden Menge Natronlauge einen sehr bemerkbaren Nieder- des Benzoyläthers. — *Rohrzucker* giebt bei dem oben beschriebenen Verfahren eine krystallinische Substanz an- l von der Zusammensetzung des *Hexabenzoylrohrzuckers*, $)_{11}(C_7H_5O)_6$. *Glycosamin* liefert bei analoger Behandlung stallinisches Gemenge, aus welchem durch Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol lange von *Tetrabenzoylglycosamin*, $C_6H_9NO_5(C_7H_5O)_4$, erhalten Dasselbe schmilzt bei 197 bis 198° unter Bräunung, ist er unlöslich, in Alkohol schwer löslich, sehr leicht in rm, schwerer in Aether. Mit starken Säuren bildet es ndige, durch Wasser zersetzbare Salze, durch Kochen mit wird es allmählich vollständig zersetzt. Es verbindet t Jodmethyl, woraus folgt, dafs die Amidgruppe nicht enzoyl substituirt ist. *Glycerin* bildet hauptsächlich ein *at*, $C_3H_5(OH)(OC_7H_5O)_2$, welches aus Petroleumäther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70° krystallisirt; es lkohol, Aether, Chloroform sehr leicht, in Wasser nicht Die Bildung des Aethers erfolgt sehr leicht; wird das nochmals mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, das Glycerin vollständig daraus entfernt.

L. Rügheimer[1]) hat gefunden, dafs, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure Chinolinderivate entstehen[2]), so bei der Behandlung der mit der Malonanilidsäure isomeren *Hippursäure* mit *Phosphorpentachlorid* Körper entstehen, die höchst wahrscheinlich als Derivate des *Isochinolins* anzusehen sind. Schwanert[3]) hat bereits bei dieser Reaction die beiden Körper C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$ erhalten; Rügheimer erhielt unter theilweiser Abänderung der Versuchsbedingungen 5 bis höchstens 13 Proc. einer Substanz, welche ihre Eigenschaften nach wesentlich Schwanert's $C_9H_5Cl_2NO$ war. Dieselbe ist in Alkalien unlöslich, der Sauerstoff daher nicht als Hydroxyl, sondern in ketonartiger Bindung vorhanden anzusehen: $C_6H_4(-CCl=N-CHCl-CO-)$. Wird der Körper mit Phosphoroxychlorid und überschüssigem Phosphorpentachlorid drei Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt, so geht er in eine bei 133 bis 134,5° schmelzende Verbindung $C_9H_5NCl_6$ über, welche als *Dichlorisochinolintetrachlorid* aufgefafst werden kann. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blätterigen Krystallen, ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet jedoch auf dem Wasserbade einen süfslichen Geruch und ist schon unterhalb des Schmelpunktes erheblich flüchtig. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 200° wurde eine Base erhalten, welche bis auf den niedrigeren Schmelzpunkt des Pikrats (186 bis 190°) in allen Eigenschaften mit Hogewerff und van Dorp's[4]) *Isochinolin* übereinstimmte.

G. Neumann[5]) hat Seine[6]) Versuche über *Mononitrophenolbenzoate* und *-nitrobenzoate* fortgesetzt. Durch Behandlung von *o-Mononitrophenolbenzoat* mit einem Gemische gleicher Volume Salpetersäure (1,52) und Schwefelsäure (1,82) wurde ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure erhalten, welche durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser getrennt wurden. — *p-Mononitrophenolbenzoat* (erhalten durch Erwärmen gleicher Thle. p-Nitrophenol und Benzoylchlorid), $C_6H_4(NO_2)OCOC_6H_5$, bildet farblose

---

[1]) Ber. 1886, 1769. — [2]) JB. f. 1885, 979. — [3]) JB. f. 1859, 319. — [4]) JB. f. 1885, 970. — [5]) Ber. 1886, 2018, 2979. — [6]) JB. f. 1885, 1450.

Nadeln vom Schmelzpunkt 142,5°. In Salpetersäure vom Gewicht 1,48 eingetragen, geht es in *p-Mononitrophenol-m-enzoat* über, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in m reichlich löslich ist und in langen, weichen, seidenglän-n Nadeln vom Schmelzpunkt 135,5° krystallisirt. Durch men von p-Nitrophenolbenzoat mit Salpetersäure vom spec. ht 1,53 wird das früher beschriebene *o-p-Dinitrophenol-robenzoat* erhalten, durch Nitriren mit Salpeter-Schwefel-ein Gemenge von m-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. — *ionitrophenolbenzoat* wird wie die o- und p-Verbindung dar-t und bildet, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petro-ther und Alkohol gereinigt, gelblichweifse Krystalle vom lzpunkt 95°. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 s nur in der Wärme angegriffen und in *m-Mononitrophenol-obenzoat*, $C_6H_4(\overset{m}{N}O_2)O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$ verwandelt. Die Be-heile der gelblichweifsen, bei 129° schmelzenden Verbindung durch Verseifung und Trennung der Baryumsalze ermittelt.)-*Dinitrophenol-m-nitrobenzoat*, $C_6H_3(\overset{m\,p}{N}O_2)_2O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$, mittelst Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 erhalten. Es lisirt aus Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmelz-149°. Durch Behandlung von m-Nitrophenolbenzoat mit er-Schwefelsäure wurde ein Gemisch von m-Nitrobenzoë-und (wahrscheinlich) Trinitroresorcin erhalten.

Schiff [1]) und G. Pellizzari [2]) haben Ihre [3]) Untersuchungen)*erivate der m-Monoamidobenzoësäure* auch an der unten benen Stelle mitgetheilt.

Schiff [4]) untersuchte im Anschlufs an Seine [5]) früheren uchungen das Verhalten der *m-Monoamidobenzoësäure* gegen *iure* und *Aepfelsäure*. Wird 1 Mol. Amidobenzoësäure nit etwas über 2 Mol. Weinsäure (20 g) vier Stunden lang auf 150 oder 160° erhitzt, so entstehen in fast theoretischer

---

nn. Chem. 232, 192. — [2]) Daselbst 145. — [3]) JB. f. 1885, 1455 u. [4]) Gazz. chim. ital. 16, 28; Ann. Chem. 232, 156. — [5]) JB. f. 1885, gl. Pellizzari, daselbst 1460.

Menge Tartramidobenzoësäuren. Die grob pulverisirte, gelbe M wird mit heifsem Wasser erschöpft, welches *Tartrylbenzams* und *Tartranbenzamsäure* aufnimmt (s. weiter unten), dann Weingeist ausgekocht, welcher *Tartryldibenzamsäure* löst u Zurücklassung eines grüngelben, aus *Tartrandibenzamsäure* stehenden Pulvers. *Tartryldibenzamsäure*, $CO_2H-C_6H_4-NH-$ $-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CO_2H$, scheidet sich aus alkoholischen Lösung als fast farbloses mikrokrystallinisches I ver aus. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; in neutralen Ammonsalzlösung werden durch Kupfersulfat bl Krystallflocken des *Kupfersalzes*, $C_{18}H_{14}N_2O_8(Cu-OH)_2$, gef Durch Kochen mit Acetanhydrid oder Erhitzen auf 180 bis 2 wird sie in *Tartrandibenzamsäure*, $CO_2H-C_6H_4-NH-CO-CH($ $-CH-CO-N-C_6H_4CO_2H$, verwandelt. Diese ist schwierig zu nigen. Das wie vorstehend erhaltene *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{11}N_2O_7)_2C$ ist von blaugrüner Farbe. Beide Dibenzamsäuren geben b Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge Tartrat und Ami benzoat. — Aus dem wässerigen Auszuge des Rohproduc (s. oben) krystallisirt zuerst die *Tartrylbenzamsäure*, $CO_2H-CH($ $-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CO_2H$. Aus Wasser oder Weing umkrystallisirt bildet sie strohgelbe Knoten oder Warzen schwach saurem Geschmack und saurer Reaction. Sie zers die Carbonate und bildet mit Alkalien und Erdalkalien lei lösliche Salze. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderi Bei 160 bis 170° geht sie in die *Tartranbenzamsäure*, CO $-CH(OH)-CH-CO-NC_6H_4-CO_2H$, über. Aus letzterer beste die weiteren Anschlüsse aus der wässerigen Lösung des R productes, welche mehr und mehr gefärbt erscheinen und Krus oder gewölbte Blätter darstellen, die oft die prachtvollsten, bl grünen, blauen oder violetten Fluorescenzen zeigen, beim Tr nen jedoch gänzlich verlieren. Durch längeres Kochen Wasser geht sie in Tartrylbenzamsäure über. Sie reagirt sa und giebt mit Alkalien und Erdalkalien gelbe oder dichroi grüngelbe Lösungen. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_7NO_6Ba$, wu durch Fällen mit Alkohol, das *Kupfersalz*, $C_{11}H_7NO_6Cu$,

Ammonsalze durch Kupfersulfat als grüner, pulveriger Nie-
:hlag erhalten. *Tartranilbenzamsäure*, C_6H_5–NH–CO–CH(OH)
–CO–N–$C_6H_4CO_2H$, scheidet sich beim Erwärmen einer ver-
t-alkoholischen Lösung von Tartranbenzamsäure mit Anilin
leinen Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus
ıgeist in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Sie
ilzt unter Zersetzung bei 245 bis 246°, ist unlöslich in
ɪer, löslich in Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein
yldérivat, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 200°.
amtartridsäure, CO–CH(O)–CH–CO–N$C_6H_4CO_2H$, entsteht
ı Erhitzen beider Monobenzamsäuren auf 200 bis 210°. Sie
t ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkalien lösliches
:r. Das grüne *Kupfersalz*, $C_{11}H_6NO_5$(Cu–OH), wurde mittelst
eracetat erhalten. Durch Erhitzen mit Amidobenzoësäure
Tartrylbenzamsäure in Tartryldibenzamsäure über. In der-
n Art entsteht mit Amidobenzamid *Tartryldibenzamamidsäure*,
-CO–C_6H_4–NH–CO–CH(OH)–CH(OH)–CO–NH_2–C_6H_4–CO_2H.
h Ausziehen der Masse mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure
sie als weißes Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, wenig
h in kochendem Alkohol, leicht in Alkalien. Aus der Ammon-
ısung wird durch Kupferacetat das hellblaue *Kupfersalz*,
$_{15}N_3O_7Cu.H_2O$, erhalten. Durch längeres Erhitzen auf 150
60° geht die Säure in das in Ammoniak und Alkohol unlös-
Tartrandibenzamimid, NH=[–CO–C_6H_4–NH–CO–CH(OH)
-CO–N–C_6H_4–CO–], über, welches aus kochendem Eisessig
einen Schuppen krystallisirt. — Durch längeres Erhitzen
ıer Moleküle Amidobenzoë- und Aepfelsäure auf 140 bis
wird *Malyldibenzamsäure*, CO_2H–C_6H_4–NH–CO–CH_2–CH(OH)
-NH–C_6H_4–CO_2H, als weißes, in heißem Wasser und Alko-
ast unlösliches Pulver erhalten. Das hellblaue *Kupfersalz*
richt der Formel $(C_{18}H_{13}N_2O_7)_2Cu_3$.

I. Spica[1]) hat *Chloralthiobenzamid*, CCl_3–CH(OH)NHCSC_6H_5,
:en durch Erwärmen gleicher Moleküle Chloral und Thio-

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 29.

benzamid am Rückflufskühler während 20 Minuten, Abprefse der beim Erkalten gebildeten mit einem Oel vermischten Kry stallmasse und wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen durc Wasser. Die Substanz bildet gelblichweifse Nadeln von Knoblauch geruch und zusammenziehendem, dann bitterem Geschmack, b 104^0 schmelzend, wenig löslich in Wasser, leicht in den ander gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen sie in Blättchen od rhomboïdalen Tafeln krystallisirt. — Die Reaction zwischen Buty chloral und Thiobenzamid verläuft weniger einfach; aufs Chlorammonium werden zwei stickstoffhaltige aber schwefelfre krystallinische Substanzen vom Schmelzpunkte 120 bis 121^0 u 130 bis 131^0 erhalten. Letztere enthält 37 Proc. Chlor, al ebenso viel wie Schiff und Tossinari's[1]) Verbindung a Butylchloral und Benzamid; *Butylchloralbenzamid* erfordert jedo nur 35,85 Proc. Chlor.

E. v. Meyer und Th. Bellmann[2]) theilten eine weiter Untersuchung der *Isatosäure*, die jetzt für identisch mit *Anthr nilcarbonsäure* erklärt wird, mit. Mit einer Lösung von sal saurem Hydroxylamin (2 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol übergossen, verwandelt sich Isatosäure bei gewöhnlicher Temp ratur allmählich in Täfelchen von *o-Monoamidobenzhydroxamsäur* $C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH)$ nach der Gleichung $C_6H_4(CO)NCOOH +$ $H_2NOH = C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH) + CO_2$. Sie krystallisirt au lauwarmem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 82^0, leich löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. An feuchter Luft zer setzt sie sich bald. *o-Amidobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_4(NH_2)CO-$ $N(NH_2)C_6H_5$, bildet sich leicht beim Erwärmen von Isatosäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Nach Beendigung der bei etwa 70 beginnenden Kohlensäureentwickelung scheidet es sich in gelben Nadeln ab, welche, aus absolutem Alkohol um krystallisirt, bei 170^0 schmelzen und sich wenig in Chloroform sehr schwer in Aether lösen. Tertiäre Amine, wie Dimethyl anilin, wirken wenig auf Isatosäure ein. Bei dem Versuch Salze oder Aether der Isatosäure darzustellen, entstehen unter

[1]) JB. f. 1877, 609. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 18. — [3]) JB. f. 1884, 85

:elung von Kohlensäure stets Salze und Aether der Anthra-
, *Brenzcatechin* giebt beim Erhitzen mit Isatosäure auf
140° *anthranilsaures o-Oxyphenyl*, $C_6H_4(NH_2)COOC_6H_4(OH)$;
krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelz-
36°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in
färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Silberlösung
Bei mehrstündigem gelindem Sieden von Isatosäure mit
ısäure am Rückflufskühler bilden sich zwei Verbindungen,
h siedenden Aether getrennt werden. Die in Aether lösliche
anthranilsäure), $C_{16}H_{16}N_2O_7$, krystallisirt aus Chloroform
feinen, verfilzten, nach dem Trocknen sehr elektrischen
vom Schmelzpunkte 168°, leicht löslich in Alkohol, schwer
em Benzol. Sie läfst sich auch durch Erhitzen von
ilsäure mit Ameisensäure darstellen. Durch Säuren,
, sowie längeres Kochen mit Wasser wird sie in Ameisen-
und Anthranilsäure oder deren Zersetzungsproducte
n. Der in Aether (auch in Wasser, Benzol, Chloroform)
ısliche Rückstand krystallisirt aus viel siedendem Alkohol
ıboëdern von der Formel $C_{31}H_{20}N_4O_6$, welche bei 280° unter
ıng schmelzen. Sie lösen sich in concentrirter warmer
e, aus der Lösung krystallisiren Prismen, welche wahr-
h 2 HCl enthalten und diese bei gelindem Erwärmen,
eim Behandeln mit Wasser wieder verlieren. In Alkalien
der Körper leicht, die Natronlösung scheidet langsam
adeln ab, aus denen durch Essigsäure ein bei 201°
ender, aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirender
erhalten wird. — Die schon im JB. f. 1884, 897 f. erwähnten
zen, welche durch Einwirkung von Aethyl- resp. Methyl-
auf das Product aus *Isatosäure* und Phosphorchlorid
n, besitzen die Formeln $C_{17}H_{18}N_2O_5$ resp. $C_{16}H_{16}N_2O_5$.
ere bildet zugespitzte Nadeln, welche gegen 170° schmelzen
concentrirter Salzsäure bei 120° in Anthranilsäure und
ıyl zerfallen, die letztere kleine Nadeln vom Schmelz-
10°. Sie sind indifferent, ihre Constitution noch unbekannt.
ıgt man *Isatosäure* mit überschüssigem Chlorkalk in
rm zusammen, so entstehen unter spontaner Erwärmung

kleine Mengen einer mit der Isatosäure *isomeren* Verbi
$C_8H_5NO_3$, welche sich in Chloroform löst. Sie wird aus
Lösung in Aceton durch Petroleumäther in kleinen s
Nadeln vom Schmelzpunkt 240° gefällt, löst sich leicht in Al
Aceton, Benzol, ebenso in Ammoniak, jedoch ohne Bildu
Anthranilamid. — *Acetylisatin* wird durch Chromsäure in E
zu *Acetylanthranilsäure* (Schmelzpunkt 180°) oxydirt und is
nach dem Isatin nicht analog constituirt.

R. Dorsch [1]) hat Seine [2]) Untersuchung über *Halogend*
der *Isatosäure* vervollständigt. In Eisessig suspendirte Isat
(1 Thl.) wird durch Erhitzen mit etwa 2 Thln. Brom a
Wasserbade in weifse, perlmutterglänzende Blättchen von
bromisatosäure, $C_6H_3Br(CO)NHCOOH$, übergeführt. Aus
Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt, schmilz
bei 270 bis 275°; sie ist ziemlich löslich in Aceton, sch
Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Wasser, Chloroform,
und Benzol. Dieselbe Säure wird, nur weniger rein, er
wenn man Isatosäure mit Wasser und Brom bei 50 b
digerirt. Sie wird durch längeres Kochen mit concentrirte
säure in Kohlensäure und *m-Monobrom-o-amidobenzoësäu*
Schmelzpunkt 208° gespalten, durch Lösen in heifsem Am
und Concentriren in das *Amid* dieser Säure übergeführt, welc
177° schmilzt und sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Ei
weniger leicht in Wasser und Benzol, gar nicht in Aether l
Wird Isatosäure mit 4 Thln. Brom und Eisessig auf 100° e
so entsteht unter Kohlensäureentwickelung die bekannt
226 bis 228° schmelzende *p-m-Dibrom-o-amidobenzoësäure*,
Eigenschaften näher beschrieben werden. Durch Erhitze
Mutterlauge mit weiterem Brom wird je nach den Umst
eine bei 119° schmelzende *Tribrom-* oder eine bei 115° schme
Tetrabromanthranilsäure erhalten. Beide sublimiren lei
Nadeln; die erstere ist sehr leicht löslich in Alkohol, Ei
und Aceton, leicht in Aether und Chloroform, weniger in B
sehr schwer in Wasser (selbst heifsem); die Tetrabromsäu

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 32. — [2]) JB. f. 1884, 898.

ohol äufserst löslich. Durch Erhitzen von Isatosäure mit g und grofsem Ueberschufs von Brom im Rohr auf 100° nur obige Dibromanthranilsäure erhalten. In Eisessig dirte *Mononitroïsatosäure* löst sich beim Erhitzen mit übergem Brom bei 100° auf, die Lösung scheidet beim en lange gelbe Nadeln von *Monobromnitroanthranilsäure*, r$(NO_2, NH_2)COOH$, ab. Dieselben schmelzen unter Zer- bei 272°, lösen sich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, , Eisessig, ziemlich in Aether, nicht in Chloroform und . Wird die essigsaure Mutterlauge mit Brom zur Trockne ipft und der Rückstand in Aceton gelöst, so scheiden lmählich goldgelbe, zu breiten Nadeln vereinigte Blättchen *Dibromnitroanthranilsäure* aus, die bei 203° ohne Zersetzung zen und sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, r in Benzol, Chloroform und Aether, kaum in Wasser während die Mutterlaugen beim Verdünnen mit Wasser gelblichweifse Nadeln einer *Tribromnitroanthranilsäure* iden. Letztere schmilzt bei 196° ohne Zersetzung, ist sehr löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, g und Benzol. — Wird Isatosäure, in Chloroform suspendirt, nenlichte mit trockenem Chlor behandelt, so geht sie in *lorisatosäure* über, welche jedoch auf diesem Wege nicht n unveränderter Isatosäure erhalten werden konnte und bis 248° schmolz. — Halogenisirte Isatosäuren wurden durch Oxydation substituirter Isatine mit Chromsäure und g nach der Methode von Kolbe [1]) erhalten. Monobrom- gab so die obige *Monobromisatosäure*, Dibromisatin, nach r und Oekonomides [2]) bereitet, eine, aus einem Gemisch kohol und Aceton in verwachsenen Prismen krystallisirende *isatosäure*, $C_6H_2Br_2(CO)NCOOH$, vom Schmelzpunkte 255°, n löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, form und Benzol, sehr schwer in Aether, nicht in Wasser. längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe e *Dibromanthranilsäure* (Schmelzpunkt 226 bis 228°), durch

---

[1]) JB. f. 1884, 895. — [2]) JB. f. 1882, 626.

längeres Erhitzen mit Ammoniak in deren Amid, lange, brei
Nadeln vom Schmelzpunkt 196 bis 197°, übergeführt, die si
sehr schwer in den meisten Lösungsmitteln lösen, am leichtest
noch in Aceton und Alkohol, aus welchen monokline Tafeln a
schiefsen. Monochlorisatin giebt oxydirt eine *Monochlorisatosäu*
$C_6H_3Cl(CO)NCOOH$, welche aus Alkohol und Aceton in länglich
rechtwinkeligen Blättchen vom Schmelzpunkt 265 bis 268° kr
stallisirt und sich schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig, f
nicht in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser löst. Mit Sa
säure erhitzt, liefert sie eine bei 204° schmelzende *Monochl*
anthranilsäure, die aus Alkohol in langen weifsen Nad
krystallisirt, sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkoh
leicht in Aether, Benzol und salzsäurehaltigem Wasser, wenig
in Chloroform, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösungen zeig
gelbliche Farbe und violette Fluorescenz, ebenso die ihres *Ami*
(welches durch Erhitzen von Chlorisatosäure mit Ammoniak
breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten wird) und d
der entsprechenden Dichlorderivate (s. unten). Durch Oxydati
von Dichlorisatin (vom Schmelzpunkt 186°, von Monochlorisat
durch seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol zu trennen) wi
Dichlorisatosäure, $C_6H_2Cl_2CONCOOH$, erhalten. Sie krystallisi
aus Aceton und Alkohol in gelben (rhombischen?) Prismen, welc
bei 254 bis 256° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht
Aceton und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und Chlorofor
sehr schwer in Aether und Benzol lösen. Sie wird durch länger
Kochen mit concentrirter Salzsäure (zum geringen Theil auc
durch Wasser) in *Dichloranthranilsäure* vom Schmelzpunkt 22
bis 224°, leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmittel
aufser Wasser, übergeführt, durch längeres Erwärmen mit Am
moniak auf 100° in das *Amid* dieser Säure, welches im All
gemeinen sehr schwer löslich ist und aus Alkohol und Aceton i
kurzen, breiten, bei 284° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Mono*
bromnitroisatin, $C_6H_2(NO_2)BrCONC(OH)$, wurde durch Behandlun
von Bromisatin mit concentrirter Schwefelsäure und Kalisalpete
als orangegelber Körper erhalten, der aus Alkohol in zu Warz
vereinigten, mikroskopisch nicht unterscheidbaren Kryställche

isirt und bei 237° schmilzt. Es ist leicht löslich in Aceton sessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und orm, sehr schwer in Wasser und Aether. In kalter auge löst es sich mit dunkelrother Farbe, die sehr bald ird unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages; e Mischung zum Kochen erhitzt, so entsteht wieder eine othe Lösung, die auch bei längerem Stehen klar bleibt. ch der Betrachtungen über die Stellung der Halogenatome en Verbindungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Panaotović[1]) hat die *p-Methylisatosäure* studirt, welche olbe's[2]) Methode aus p-Methylisatin[3]) durch Oxydation ellt wurde. Das hierbei (mit einer Ausbeute von 90 Proc. teren) erhaltene sandige Krystallpulver geht durch Umisiren in blafsgelbe Krystallblätter über. Die Methylre, $C_6H_3(CH_3)CONHCOOH$, löst sich sehr schwer in (auch warmem) leichter in siedendem Alkohol, Aether, Chloroform, sehr leicht in Aceton. Sie zersetzt sich bei ter plötzlicher Volumzunahme, schmilzt aber erst ober-0°. Gegen Wasser und Säuren ist sie beständiger als re. Durch kalte Salpetersäure von der Dichte 1,48 wird *Mononitro-p-methylisatosäure* übergeführt, welche, durch abgeschieden, aus Benzol in blafsgelben, rhombischen vom Schmelzpunkt 175° krystallisirt, sich schwer in leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löst. Methylisatosäure mit 5 Thln. Salzsäure ($D = 1{,}2$) am fskühler erwärmt, so löst sie sich unter Kohlensäureelung und beim Erkalten scheiden sich lange, rothe Nadeln *zsaurer p-Methylanthranilsäure*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)COOH$ us. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter von Kohle werden kurze, farblose, rhombische Prismen melzpunkt 207° erhalten, die sich sehr leicht in Wasser, , Aceton und Chloroform, schwer in Aether lösen. Die nach bekannter Methode isolirte *p-Methylanthranilsäure*

pr. Chem. [2] 33, 57. — [2]) JB. f. 1884, 895. — [3]) P. J. Meyer, 33, 1034.

krystallisirt aus Wasser in rhombischen, faserigen Säulen von den Formen $\infty P, 0P$, die bei 172° schmelzen, sich schwer in kaltem und warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Nach ihren Eigenschaften ist sie mit Jacobsen's[1]) *α-Monoamido-m-toluylsäure* identisch, giebt aber, ihrer Bildungsweise entsprechend, bei der Behandlung mit salpetriger Säure *p-Homosalicylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[4]}, COOH_{[3]})$, vom Schmelzpunkt 151 (rhombische Prismen von der Combination $\infty \bar{P} \infty, \infty \breve{P} \infty, \infty P$), während Jacobsen's α-Säure hierbei o-Homosalicylsäure ergab. Panaotović glaubt daher, dafs die Stellungen, welche Jacobsen Seiner α- und β-Amido-m-toluylsäure zuschreibt, zu vertauschen seien. Durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak ($D = 0{,}895$) wird die Methylisatosäure in *p-Methylanthranilsäureamid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONH_2)$, übergeführt (kleine, farblose Säulen vom Schmelzpunkt 178°, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroïn und Benzol), durch Kochen mit Anilin in *p-Methylanthranilamid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONC_6H_5)$ (perlmutterglänzende rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 240°, fast unlöslich in Wasser, etwas leichter in Aether, Petroläther, Benzol, leicht in Chloroform), durch gelindes Erwärmen mit Phenylhydrazin in *p-Methylanthranilamidoanilid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)CON(NH_2)C_6H_5$, kleine, perlmutterglänzende Krystalle (aus Alkohol) oder rhombische Säulen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 198°, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. Phenylhydrazin reagirt mit der Methylisatosäure demnach wie Ammoniak und Anilin. Absoluter Alkohol verwandelt die Methylisatosäure bei 180° in *p-Methylanthranilsäure-Methyläther*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, COOCH_3)$. Derselbe, durch Destillation im Dampfstrome gereinigt, krystallisirt aus Wasser in langen, rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 62°, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Wasser löslich. Durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird Methylisatosäure vollständig zersetzt, durch Erwärmen mit Chromsäure und Eisessig nicht wesentlich angegriffen, sondern nur entfärbt.

---

[1]) JB. f. 1881, 787.

ochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler wird lisatin in das bei 172° schmelzende *Acetyl-p-methyl-tin* von Duisberg[1]) verwandelt. Dieses scheidet bei Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem ık *Acetyl-p-Methylisatinamid*, $C_6H_3(CH_3)(NH-C_2H_3O)CO-$ als weifsen, krystallinischen Niederschlag ab, der sich Wasser, schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol daraus in rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 141° irt. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Methylisatin bei Erwärmen unter Wasseraustritt zu *Phenylhydrazin-isatin*, $C_6H_3(CH_3)C(N_2HC_6H_5)NC(OH)$, welches in Wasser slich, in warmem Alkohol und Chloroform sich leicht daraus in goldgelben Nadeln krystallisirt. Es sublimirt t bei 240° und schmilzt erst oberhalb 300°. Auf Acetyl-d Acetylmethylisatin wirkt Phenylhydrazin unter Bildung 115° resp. 255° schmelzenden Verbindung; beide bedürfen auerer Untersuchung.

Pfitzinger[2]) theilte vorläufig mit, dafs *Isatinsäure* sich on in alkalischer Lösung unter Austritt von 2 Mol. zu einer *Chinolincarbonsäure* condensire, welche mit er's[3]) *Aniluvitoninsäure* identisch zu sein scheine. Sie bei 240 bis 241°, ist in heifsem Wasser reichlich, viel in kaltem löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. e löst sich aber auch in verdünnten Mineralsäuren. *ersalz* bildet mikroskopische, auch in heifsem Wasser ver lösliche Nadeln.

Brömme[4]) theilt unter Bezug auf die Untersuchung lüller[5]) mit, dafs Er die *m-Cyanbenzoësäure* eingehend ie und bereits dargestellt habe: das Silber-, Baryum-, und Zinksalz, den Methyl- und Aethyläther, das Amid, oxim, das Platindoppelsalz und das Schwefelwasserstoff-product.

---

f. 1885, 1150; in dem Original (von Panaotović) finden sich an e einige Incorrectheiten *(H. S.)*. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 100. — '8, 832; f. 1881, 833 f. — [4]) Ber. 1886, 1756. — [5]) Dieser JB. S. 1106.

H. Eckenroth[1]) stellt *Salol* (*Salicylsäure-Phenyläther*) dar, indem Er, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen Strom von Phosgengas durch eine innige Mischung gleicher Moleküle Natriumsalicylat und Phenolnatrium leitet, bis eine Probe an Wasser kein Phenol mehr abgiebt, und dann mit Wasser das Chlornatrium entfernt: $C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + 2NaCl + CO_2$. Das erhaltene Salol krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 43°. *Monobromsalol*, $C_{13}H_9BrO_3$, wurde erhalten durch allmählichen Zusatz von Brom zu einer Lösung von Salol in 4 bis 5 Thln. Alkohol bis zur bleibenden Färbung und Umkrystallisiren der beim Stehen abgeschiedenen Verbindung aus Alkohol. Es bildet weifse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 98,5° (uncorr.), nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether.

E. F. Smith und E. B. Knerr[2]) haben durch Behandlung der bei 172° schmelzenden *m-Monochlorsalicylsäure* in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd[3]) eine *m-Monochlorjodsalicylsäure*, $C_6H_2(OH)ClJCOOH$, erhalten. Die durch das Baryumsalz gereinigte Säure krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt unter geringer Zersetzung bei 224°, ist in Wasser, selbst kochendem, schwer löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Folgende Salze sind dargestellt: *Natriumsalz*, $C_7H_3ClJO_3Na . 2H_2O$, lange, flache, in Wasser lösliche Nadeln; *Calciumsalz*, $(C_7H_3ClJO_3)_2Ca . 5H_2O$, schöne röthliche Nadeln; *Baryumsalz*, $[(C_7H_3ClJO_3)_2Ba]_2 . 9H_2O$, lange röthliche, schwer lösliche Nadeln; *Magnesiumsalz*, $[(C_7H_3ClJO_3)_2Mg]_2 . 11H_2O$, röthliche, in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen; *Zinksalz*, $(C_7H_3ClJO_3)_2Zn . 3H_2O$, weifse, büschelförmig vereinigte Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich. Der *Methyläther* bildet flache, breite Nadeln vom Schmelzpunkt

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 928. — [2]) Am. Chem. J. 8, 95. — [3]) Ohne Quecksilberoxyd wird hierbei eine *Chlorjodbenzoësäure* erhalten, deren *Baryumsalz* der Formel $(C_6H_3ClJCO_2)_2Ba . 4H_2O$ entspricht; die Säure bildet gekrümmte, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

s 130°, der *Aethyläther* weifse Tafeln. Durch Auflösen der 3 bis 214° schmelzenden Dichlorsalicylsäure in einer ng von rauchender Salpetersäure und Eisessig wird das 6-*Dichlornitrophenol* vom Schmelzpunkt 122° erhalten, beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung der in Eisessig. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid ätherische Lösung von Salicylsäuremethyläther entsteht itig *α-m-Mononitrosalicylsäureäther* vom Schmelzpunkt 94°, öslich in kaltem Aether, und ein in letzterem schwer r Körper vom Schmelzpunkt 118°, der beim Verseifen *ononitrosalicylsäure* liefert.

Peratoner[1]) hat eine Anzahl von *Alkylderivaten* des und *Dibromsalicylsäure-Methyläthers* untersucht. Zur Darvon *Monobromsalicylsäure-Methyläther*[2]), $C_6H_3(Br_{[5]}, OH_{[2]},$ $_{3[1]})$, werden gleiche Moleküle Salicylsäuremethyläther und in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung mit Eis t und nach einigen Stunden auf dem Wasserbade bis zur ung der Bromwasserentwickelung erwärmt. Die beim erstarrende farblose Masse wird mit Wasser gewaschen Methylalkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen langen len Nadeln schmelzen bei 61° und sieden unzersetzt bei 266° (uncorr.). Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der in prismatischen (triklinen?) Tafeln. Er löst sich kaum er, wenig in kaltem, leicht in warmem Methylalkohol len anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Seine Lösung it Eisenchlorid eine blaue Färbung. Der Aether wird ırch kalte Sodalösung zum kleinen Theil, durch kochende lig verseift. Die so dargestellte reine *Monobromsalicyl*hmilzt bei 165°[3]). Aus dem Methyläther wurden die end beschriebenen Alkylderivate durch Einwirkung von at und Jodalkylen dargestellt; die Reaction ist jedoch unvollständige, so dafs es der oft umständlichen Trennung

z. chim. ital. 16, 405. — [2]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] 10, ; Henry, JB. f. 1869, 568. — [3]) Die durch Bromirung von e dargestellte Säure (Hübner und Heinzerling, JB. f. 1872, y a. a. O.) ist stets durch unveränderte Salicylsäure verunreinigt.

von unveränderter Substanz bedar
äther, $C_6H_3Br(OCH_3)COOCH_3$, kr
Nadeln oder bisweilen in perl
schmilzt bei 39 bis 40° und sie
(uncorr.). Die verdünnte alkohol
chlorid nicht gefärbt. *Methylbrom*
dem vorstehenden Aether durch
Kaliumsalz sich in 50 procenti
während das der Bromsalicylsä
auch direct aus dem rohen Ae
Bromiren von Methylsalicylsäure
gendes Verseifen von Methyl
immer unreine Producte erhalte
krystallisirt aus kochendem Wass
vom Schmelzpunkt 119°, der d
salicylsäure erhöht wird (bis 134
lichen Lösungsmitteln und in h
durch Eisenchlorid nicht gefär
leicht löslich und werden durch
das *Kaliumsalz* aus starker Kalila
Das *Baryumsalz* krystallisirt
$(C_8H_6BrO_3)_2Ba . 3H_2O$, welche be
der Luft wieder alles Krystallwa
salz, $(C_8H_6BrO_3)_2Ca . 4H_2O$, bild
die erst bei 130° das Wasser ve
theilweise wieder aufnehmen. Da
$. 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser
oder auch Blättchen, ist leicht l
frei. Das *Silbersalz*, $C_8H_6BrO_3A$
in glänzenden, sehr lichtempfindl
wässert werden, das *Bleisalz*
skopischen Nädelchen bestehende
$C_6H_3(COOH_{[1]}, OC_2H_{5[2]}, Br_{[5]})$, wird
Verseifung ihres Methyläthers g
Ausbeute. Sie krystallisirt aus
Nadeln vom Schmelzpunkt 130 b

ähnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem Wasser, lich in siedendem sind. Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht, Kaliumsalz ist in concentrirter Kalilauge löslicher als das methylirten Säure. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_8BrO_3)_2Ba . 4H_2O$, t concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 100° unter ielzung entwässert werden, das *Calciumsalz*, $(C_9H_8BrO_3)_2Ca$ O, farblose Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100 bis 110° ren, der *Methyläther* lange Nadeln vom Schmelzpunkt 49° Siedepunkt 300 bis 302° (uncorr.). *Propylbromsalicylsäure-ylläther* bildet sich beim Erhitzen von Bromsalicylsäuremethyl- mit Propyljodid und Kali nur in geringer Menge; durch relative Beständigkeit gegen eine 5- bis 7 procentige Kali- g wird er von unverändertem Bromsalicylsäureäther, der urch verseift wird, getrennt. Er ist bei gewöhnlicher Tem- ur ölförmig, erstarrt bei stärkerer Abkühlung, schmilzt r bei 1 bis 2° und siedet bei 321 bis 324° (741 mm Druck). *Propylbromsalicylsäure*, $C_6H_3Br(OC_3H_7)COOH$, durch Verseifung Methyläthers mit alkoholischer Kalilösung gewonnen, kry- irt aus heifsem Wasser in sehr zerbrechlichen Nadeln vom elzpunkt 62 bis 63°. *Isopropylbromsalicylsäure-Methyläther* bei 303 bis 305° (uncorr.), *Isopropylbromsalicylsäure* bildet chliche Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. *Dibrom-säure-Methyläther*, $C_6H_2(OH_{[2]}, Br_{[3]}, Br_{[5]}, COOCH_{3[1]})$, wird er- entweder durch Behandeln von Dibromsalicylsäure mit lalkohol und Chlorwasserstoff oder Zusatz von Brom zu urch Eis gekühlten Monobromsalicylsäuremethyläther, Stehen nd einiger Stunden und Verjagen des überschüssigen Broms. ystallisirt aus Alkohol in langen, bei 148 bis 149° schmel- Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, r in warmem Alkohol und in Aether. Die daraus durch fung dargestellte *Dibromsalicylsäure* schmilzt bei 218 bis nd ist identisch mit der direct aus Salicylsäure erhaltenen [1]).
Erhitzen des Methyläthers mit Jodmethyl und methyl- cher Kalilösung wird *Methyldibromsalicylsäure-Methyläther*

[1]) JB. f. 1877, 734.

gewonnen[1]) und durch Erwärmen mit 5 procentiger Kalilösung von unverändertem Dibromsalicylsäuremethyläther befreit, welcher dadurch allein verseift wird. Der reine (aus der entsprechenden Säure dargestellte) Aether bildet farblose, bei 53° schmelzende Nadeln, die sich in den Lösungsmitteln leicht lösen. Die daraus durch Verseifung dargestellte *Methyldibromsalicylsäure* krystallisirt aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 193 bis 194°, welche sich in Wasser sehr wenig, in den anderen Lösungsmitteln leichter lösen. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_8H_5Br_2O_3)_2Ba]_2 . 5 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in concentrisch oder warzenförmig gruppirten feinen Nadeln, die sich in warmem Alkohol reichlich lösen. Der in analoger Weise dargestellte und gereinigte[2]) *Aethyldibromsalicylsäure-Methyläther*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)COOCH_3$, krystallisirt aus seiner bei 50° gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 43 bis 44°. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhält man daraus die *Aethyldibromsalicylsäure*, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirt und auch in warmem Wasser wenig löslich ist.

Derselbe[3]) hat ferner zur Ermittelung der Constitution der *Dibromsalicylsäure* das Dibromphenol genauer untersucht, welches durch trockene Destillation des Baryumsalzes jener Säure für sich oder mit Baryt oder Sand erhalten wird[4]). Eine bessere Ausbeute an diesem *Dibromphenol* als nach den genannten Methoden erhält man durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von je 0,5 g Dibromsalicylsäure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder besser verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure zu 3 Thln. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren auf 220 bis 230°. Bei der Destillation des Productes im Dampfstrome geht zuerst ein Oel, dann festes Tribromphenol vom Schmelzpunkt 90 bis 92° über. Das Oel wird durch Fractioniren in einen bei 195 bis 210°

---

[1]) Dagegen wurde durch Erhitzen von Dibromsalicylsäure mit 2 Mol. Jodmethyl und Kalihydrat auf 160° nur Dibromsalicylsäure neben viel gasförmigen Producten erhalten. — [2]) Hierbei wird jedoch auch ein Theil des äthylirten Aethers verseift. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 401. — [4]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] 13, 103 (1845).

einen bei 235 bis 245° siedenden Antheil zerlegt. Ersterer ht aus *o-Monobromphenol*, wie die Analyse und die Ueberıng bei der Behandlung der essigsauren Lösung mit Salpeter- in das bei 117 bis 118° schmelzende *Dinitrobromphenol* ist [1]). Letzterer besteht wesentlich aus dem *Dibromphenol* $(OH)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$ [2]); es schmilzt nach dem Erstarren bei 35 6° und siedet bei 238 bis 239° (nicht corr.), mit Brom liefert s Tribromphenol vom Schmelzpunkt 91 bis 92°, mit Salpeter- (sp. G. = 1,50) Pikrinsäure. Da die angewendete Dibromlsäure rein war, so konnten die Nebenproducte nur durch Zersetzung des Dibromphenols entstanden sein; ein directer ch mit diesem ergab die Bildung von Mono- und Tribroml beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 250°.

I. Wende [3]) hat durch Behandlung von Buchenholztheert (Fraction 219 bis 224°, aus fast reinem Kreosol bend [4]) mit Natrium und Kohlensäure eine *Kreosolcarbonsäure*, $CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}, COOH_{[5]}$), erhalten. Durch Umkrystallius einem Gemisch von Chloroform und Benzol oder Ligroïn igt, bildet dieselbe concentrisch gruppirte Nadeln vom lzpunkt 180 bis 182°, schwer löslich in Wasser, kaum in l und Petroleumäter, leicht in Alkohol, Aether und Chloro- Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt. Ihre Lösung lurch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Das *Ammoniumsalz*, $_4NH_4$, bildet zu Kugeln vereinigte Nadeln, das *Kaliumsalz*, $_4K$ (aus der ätherischen Lösung durch alkoholisches Kali er-), kleine, leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, et sich beim Eindampfen seiner Lösung in kleinen, ziemlich löslichen Nadeln aus. Das *Bleisalz*, $(C_9H_9O_4)_2Pb$, ist ein , das *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu$, ein gelbes Pulver; beide n aus dem Ammoniumsalze durch Fällung erhalten. Der *äther*, $C_9H_9O_4(CH_3)$, bildet von Oel durchtränkte Krystalle ombischen Systems. Nach Fock ist $a:b:c = 0{,}5285:1:0{,}7334$. n $0P$ (001), $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\breve{P}\infty$ (011), P(111). Die kleinen

---

Körner, JB. f. 1875, 337. — [2]) Körner, JB. f. 1866, 573. — [3]) Ber. 24. — [4]) Tiemann und Koppe, JB. f. 1881, 546.

farblosen Krystalle bilden anscheinend hexagonale Pyramiden. Winkel (011) : $01\bar{1}$ = 68° 34'; 001 : 111 = 57° 30'. Nicht spaltbar; Schmelzpunkt 92°. Mit Eisenchlorid giebt der Methyläther eine blaugrüne Färbung. Der *Aethyläther*, $C_9H_9O_4(C_2H_5)$, bildet kleine Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 77°.

W. Staedel[1]) beschreibt eine praktische Darstellungsweise der *Phenylessigsäure*, welche sich auf das von Beckurts und Otto[2]) zur Umwandlung der Nitrile in Säuren angegebene Verfahren stützt. Das aus käuflichem Benzylchlorid (800 g) gewonnene rohe, zwischen 210 und 235° aufgefangene Benzylcyanid (623 g) wird in Antheilen von 100 g mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und auf directer Flamme so lange erhitzt, bis die an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaction eintritt, dann sich selbst überlassen. Bei der nun eintretenden heftigen Reaction entweichen etwa 10 Proc. des Benzylcyanids in Dampfform, welche in einer näher beschriebenen Vorrichtung aufgefangen werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser vermischt und hierdurch die Phenylessigsäure abgeschieden (Ausbeute aus obiger Menge 615 g nebst nur 15 g Phenylacetamid). Bei weniger heftigem Verlauf der Reaction wird relativ mehr Phenylacetamid erhalten.

Edv. Hjelt[3]) hat *o-Toluylsäure* in *Phtalid* übergeführt durch Einleiten von Bromdampf in die auf 140° erhitzte Säure. Die Reaction verläuft heftig, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, indem die zuerst gebildete Säure $C_6H_4(CH_2Br)COOH$ denselben nach der Gleichung $C_6H_4(CH_2Br)COOH = C_6H_4{=}[-CH_2-O-CO-] + HBr$ abspaltet.

J. Guareschi[4]) berichtete über Umwandlung von Naphtalinderivaten in *substituirte Phtalide* durch Oxydation mit Chromsäure. Er[5]) hat bereits früher die Bildung von *p-Dibromphtalid* vom Schmelzpunkt 187,5° aus dem bei 82° schmelzenden Dibromnaphtalin[6]), sowie aus Tetrabromnaphtalin vom Schmelzpunkt

---

[1]) Ber. 1886, 1949. — [2]) JB. f. 1877, 698. — [3]) Ber. 1886, 412. — [4]) Ber. 1886, 1154. — [5]) JB. f. 1883, 603. — [6]) Hierbei entsteht, wie auf S. 1157

mitgetheilt; ferner ist, wie Hönig[2]) nachgewiesen hat, s Nitronaphtalin durch Chromsäure von Beilstein und tow erhaltene Verbindung als *o-Mononitrophtalid* anzusehen. hat Biginelli durch Oxydation von Chlorbromnaphtalin lzpunkt 66 bis 67°), das aus *α*-Chlornaphtalin und Brom t war, ein schön krystallisirendes *Monochlorbromphtalid*, BrO_2, vom Schmelzpunkt 179° erhalten. Guareschi hat das *β-Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 68° (10 g), in g (150 ccm) gelöst, mit einer Lösung von Chromsäure 35 g) in Eisessig (300 bis 400 ccm) oxydirt. Beim n tritt spontane Erwärmung ein. Nach halbstündigem nen auf dem Wasserbade läfst man erkalten und verdünnt bis 8 Vol. Wasser, wodurch *p-Dichlornaphtochinon* abden wird, concentrirt, filtrirt nochmals, dampft zur Trockne nmt mit Wasser auf. Hierbei bleibt *Dichlorphtalid* zurück. Antheile werden durch wiederholtes Eindampfen des s gewonnen, die noch chromhaltige Verbindung durch in warmer Natronlauge, Aufkochen, Filtriren und Fällen lzsäure gereinigt. *p-Dichlor-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, isirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelz-173 bis 174°, sublimirt in schönen Nadeln, ist kaum in , aber in Aether löslich. Durch Aetznatron wird es in *loroxynaphtochinon* verwandelt, das beim Ansäuern in röth-Flocken ausfällt. Mit Phenylhydrazin giebt es eine in Alkohol violetter Farbe lösliche Masse; durch Anilin wird es in *Mono-phtochinonanilid*, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, verwandelt, granat-bei 183 bis 185° schmelzende Nadeln. *p-Dichlorphtalid*, $O_2 = C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[4]}{=}[-CH_{2[2]}-O-CO_{[3]}-]$, krystallisirt aus in kurzen Säulen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt t sublimirbar, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in und Aether. Es ist unlöslich in Ammoniak und Soda, in Alkalihydraten und daraus durch Säuren wieder

---

nitgetheilt wird, aufser Dibromphtalid und Dibromnaphtochinon *romphtalsäure*, deren Anhydrid bei 208° schmilzt. — [1]) Nuove sulla naftalina 1885. — [2]) JB. f. 1885, 1489. — [3]) Schon erwähnt ella R. Acc. delle Sc. d. Torino, 1885.

fällbar. Es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung, gie mit Phenol und Schwefelsäure keinen Farbstoff, mit salzsaure Hydroxylamin keine Verbindung. — Man erhält also dur Oxydation von α_1-α_2-Derivaten des Naphtalins mit Chromsäu gleichzeitig und in wechselndem Verhältnifs Naphtochinon Phtalide und Phtalsäuren.

O. Aschan[1]) hat gefunden, dafs *Phtalsäureanhydrid* bei Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Rhodanammonium auf 1 bis 160° oder Rhodankalium auf 200° in *Phtalimid* übergel Im ersteren Falle beträgt die Ausbeute an rohem Phtalim 92 Proc. der theoretischen. Folgende Kennzeichen des Phtalimi werden als neu angegeben. Es löst sich ziemlich leicht kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in flachen Prism mit schräg abgestumpften Enden; in Benzol ist es fast, in Ligro ganz unlöslich. Durch längeres Kochen mit concentrirter Sal säure geht es in Phtalsäure über. Mit concentrirtem Ammoni übergossen, geht es bei einigem Stehen in ein schweres, au Rhomboëdern gebildetes Krystallpulver über, welches die Zu sammensetzung und Eigenschaften des von Wislicenus[2]) be schriebenen *Phtalyldiamids*, $C_6H_4(CONH_2)_2$, besitzt. Diese Um wandlung ist als Reaction auf Phtalimid verwendbar. Vo kochendem Essigsäureanhydrid wird Phtalimid nur langsa angegriffen, nach 12 Stunden war noch ein Theil unverändert aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten *Acetylphtalimi* $C_6H_4(CO)_2N-C_2H_3O$, in grofsen Pyramiden. Durch Umkrystallisire aus *absolutem* Alkohol oder Eisessig gereinigt, schmilzt es b 132 bis 135°, wird aber schon bei 100° durch längeres Erhitze zersetzt. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Essi säure und Phtalimid gespalten, ebenso durch Kochen mit Wass und selbst 96 procentigem Alkohol. In kaltem Wasser ist es u löslich, ebenso in Ligroïn, kaum löslich in kaltem Alkohol oder Ei essig, schwer in Aether, leicht in kochendem Eisessig oder Benz

Derselbe[3]) hat die bisher unbekannte freie *Phtalami säure*, $C_6H_4(CO_2H, CONH_2)$, erhalten, indem Er eine dur

---

[1]) Ber. 1886, 1398. — [2]) JB. f. 1884, 1286. — [3]) Ber. 1886, 1401.

lassen von *Phtalimid* mit überschüssiger 25procentiger
ige (bis eine Probe, mit Salzsäure neutralisirt, kein Phtal-
ıehr in langen Nadeln abscheidet) bereitete concentrirte
; von phtalaminsaurem Kali mit concentrirter Salzsäure in
em Ueberschufs versetzte. Die Ausscheidung von Krystallen
ıtalaminsäure beginnt nach einigen Minuten und ist nach
bis zwei Stunden beendet, sie läfst sich durch Reiben
ıem Glasstabe sehr beschleunigen. Man wäscht die auf
ıugfilter gesammelten Krystalle mit Wasser bis zum Ver-
len der Salzsäure und trocknet im Exsiccator. Die so
ne Säure, grofse, kurze, wasserhelle Prismen, ist in trockener
anz beständig. Sie schmilzt bei 148 bis 149°, wird bei
urch Zerfall in Phtalimid und Wasser wieder fest und
t nun bei 228 bis 229° (Phtalimid). Sie löst sich ziemlich
n kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in kochendem
l und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, nicht in
. Keines dieser Lösungsmittel eignet sich zur Krystallisation
ure, da dieselben zersetzend einwirken. Kochende ver-
Säuren führen sie augenblicklich in Phtalsäure über. Das
lz [1]), $C_8H_6NO_3Ag$, wird durch Lösen der Säure in 1 Mol.
iak, Zusatz von Alkohol und Silbernitrat in der berechneten
in achtseitigen glänzenden Blättern erhalten. Mit *Anilin*
lie Phtalaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz,
Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Claus und R. Hoch [2]) haben die Einwirkung des
rpentachlorids auf *Phtalsäureanhydrid* eingehend unter-
Die Reaction tritt im geschlossenen Rohr bei 170° ein
bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses über 1 Mol.
auf 1 Mol. Anhydrid (ohne einen solchen bleibt etwas
d unverändert) nach 12 bis 14 Stunden vollständig. Das
des erhaltenen reinen *Phtalylchlorids* (vom Siedepunkt
270°) ist mindestens gleich dem des angewendeten
ds. Die Fraction 240 bis 260° enthält zufolge einer
action kleine Mengen einer chlorhaltigen Säure, ihre

ndsberg, JB. f. 1882, 812. — [2]) Ber. 1886, 1187.

Menge steigt mit gesteigerter Versuchstemperatur. — E zweites Molekül Phosphorchlorid wirkt auf Phtalylchlorid na v. Gerichten [1]) erst bei 200° ein, die Umsetzung ist erst na 70stündigem Erhitzen auf 225 bis 230° (v. Gerichten läfst n 50 Stunden auf 210 bis 220° erwärmen) beendigt. Schnell verläuft sie bei 245° (in 14 bis 15 Stunden), besonders we man direct 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. PCl_5 zusamme bringt. Das Product ist stets ein durch fractionirte Destillati nicht trennbares Gemenge von *Phtalyldichlorid*, $C_6H_4{=}C_2Cl_2O_2$, u *Phtalyltetrachlorid*, $C_6H_4{=}C_2Cl_4O$. Die Isolirung des letzter gelingt am besten, indem man das Gemenge in Ligroïn löst u an nicht trockener Luft verdunsten läfst; es wird daher zue das Dichlorid unter Bildung von Anhydrid zersetzt, alsda scheidet sich das Tetrachlorid in grofsen prismatischen od tafelförmigen Krystallen aus, die bei 88° schmelzen und geg 274° sieden. An nicht ganz trockener Luft überziehen sie si mit einer porcellanartigen Schicht von Anhydrid, welche be Wiederauflösen in Ligroïn zurückbleibt. Schneller als dur Wasser (welches langsamer als auf das Dichlorid einwirkt) wi das Tetrachlorid durch Erwärmen mit alkoholhaltigem Wass zersetzt. Das bei 47° schmelzende Isomere (Gerichten) wur nie beobachtet. Die niedriger (bei 240 bis 260°) siedende Fracti des Productus aus 1 Mol. Anhydrid und 2 Mol. PCl_5 enthi gechlorte Benzoësäuren, insbesondere gelang die Abscheidu reiner *o-Monochlorbenzoësäure*. Ihre Bildung erfordert die Gege wart freien Chlors und hiermit in Uebereinstimmung kon Phosphortrichlorid sowie auch Phosgen [2]) in dem Reactio product nachgewiesen werden. — Die Reaction von 3 M Phosphorchlorid auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid (oder von 2 M PCl_5 auf 1 Mol. Phtalylchlorid) vollendet sich bei 280 bis 29 in 10 Stunden. Das Product enthält eine gröfsere Menge Phosge das Hauptproduct ist nicht mehr das Gemenge von Di- u Tetrachlorid (vom Siedepunkt 265 bis 272°), sondern die Fracti

---

[1]) JB. f. 1880, 859. — [2]) Von der abgespaltenen Carboxylgruppe he rührend.

260°, welche bei der Zersetzung ein bei 128° schmelzendes
e von *Monochlorbenzoësäure* (3 Mol.) mit *Dichlorbenzoësäure*
liefert. — Bei Erhöhung der Phosphorchloridmenge auf
Mol. (die Reaction ist hier bei 280 bis 290° nach
den beendigt) treten keine höher gechlorten Benzoësäuren
ıdern neben den bisherigen Producten unter weiterer
ng des Phosgens *Perchlormethan* (wohl aus dem zweiten
l des Anhydrids gebildet) und Gemenge von *Di-* und
benzolen; bei noch weiterer Steigerung (auf etwa 7 Mol.)
in Säurechlorid mehr erhalten, während als neue Pro-
erchlorbenzol, *Pentachlorbenzol* und, wie es scheint, Tetra-
chlorbenzol auftreten. — Die Erwägung, dafs die Bildung
lorbenzoësäure die von o-Chlorbenzotrichlorid voraussetze,
u Versuchen über die Einwirkung von Phosphorchlorid
zotrichlorid; auch hierbei wurden zunächst Mono- und
enzotrichlorid, dann neben Perchlormethan gechlorte
bis zum Perchlorbenzol erhalten.

Piutti[1]) machte eine Mittheilung über die Einwirkung
alsäureanhydrids auf *Amide* und *Amidophenole*. Die
inbasischer Säuren, mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen,
htalimid und freie Säuren: $R-CONH_2 + C_6H_4=C_2O_2=O$
$OH + C_6H_4=C_2O_2=NH$. Die Reaction verläuft um so
e kleiner das Radical R ist, sie giebt fast theoretische
von Phtalimid resp. substituirtem Phtalimid bei Form-
rmanilid, Acetamid, Acetanilid, Aethylacetamid, kleinere
zamid und Benzanilid; mit Oxamid ist sie erst bei
205° vollständig, mit Cyanamid und Dicyanamid reagirt
reanhydrid energisch unter Bildung von Cyansäure.
hmelzen von Phtalanhydrid mit *p-Monoamidophenol* wird
nylphtalimid, $C_6H_4(OH)_{[1]}(N=C_2O_2=C_6H_4)_{[4]}$, erhalten,
aus Essigäther in glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt
288° krystallisirt, mit concentrirter Schwefelsäure ein
vat — perlmutterglänzende Blättchen — und mit Acet-
ein *Acetylderivat*, $C_6H_4(OCOCH_3)N=C_2O_2=C_6H_4$, bei 238,5°

---

[1]) z. chim. ital. 16, 251.

Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*, $C_6H(O$
$=C_6H_4$, in seidenglänzenden Nadeln vom S
177° liefert. Bei keiner Reaction, der das p
unterworfen wurde, enstand Phtalimid o
Triamidophenol (*Pikramin*) liefert mit Pht
phtalylamidophenol, $C_6H_2(OH)(N=C_2O_2=C_6H_4)$
den gebräuchlichen Medien sehr wenig lösl
in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser
schmilzt oberhalb 300° und krystallisirt
Ammoniak und Anilin zersetzt es sich unter
imid resp. Phenylphtalimid. In Kalilauge
Erwärmung, Salzsäure fällt aus der Lösung *I*
$C_6H_2(OH)(NH-CO-C_6H_4-COOH)_3$, welche aus
in mikroskopischen Nädelchen krystallisirt
unter Zersetzung schmilzt. In kalter Salp
sich der Körper zu einer rothbraunen Flüs
allmählich Phtalimid und dann *Diphtalyldia*
$(N=C_2O_2=C_6H_4)_2$, in seidenglänzenden gelben
$[C_6H_2(OH)(N=C_2O_2=C_6H_4)_3 + O = C_6H_2($
$+ C_6H_4=C_2O_2=NH]$. Es schmilzt gegen 27
in Alkohol und Essigäther, etwas mehr in E
Salpetersäure. Durch Einleiten von schwe
essigsaure Lösung wird *Diphtalyldiamidohyd*
$(N=C_2O_2=C_6H_4)_2$, in kleinen glänzenden Prism

174° schmelzende Verbindung, welche aus heifsem Alkohol men krystallisirt. Diese Verbindung, sowie die mit nzoësäure entstehende, sind noch näher zu untersuchen. uareschi[1]) hat durch partielle Oxydation des bei 107° nden Dichlornaphtalins mit Chromsäure in Essigsäure e (*α-*)*Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, neben geringeren eines Chinons erhalten. Die Säure krystallisirt aus in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom unkte 184°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,16 Thle. e. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Phenol wefelsäure erhitzt, giebt sie ein Phtaleïn, welches sich in mit schön violetter Farbe löst. Das *Silbersalz* ist ein stallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. *ydrid* sublimirt in farblosen, bei 122 bis 123° schmelNadeln. Aus dem bei 130 bis 131° schmelzenden Dibrom wird auf demselben Wege eine bei 176 bis 178° nde *Bromphtalsäure* erhalten.

Soret[2]) beschrieb die Form des *β-Monochlorphtalsäure-*[3]) als triklin. Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}86625:1:1{,}15725$. er Axen: $zx = 109^0 11'$, $xy = 115^0 6'$, $yz = 108^0 4'$. Beobachtete (001), (100), (010), (1$\bar{1}$0), (01$\bar{1}$), (011), (01$\bar{3}$), (2$\bar{1}\bar{1}$), (2$\bar{1}\bar{3}$). talle sind verlängert in der Richtung der x-Axe, tafelach der z-Axe. Normalenwinkel: (001):(100) = 57° 13', 0) = 53° 43', (001):(010) = 57° 30', (1$\bar{1}$0):(100) = 54° 55', $\bar{1}$) = 70° 57'. — *Aldehydophtalsäure*, $C_6H_4(COH, COOH)$, hr dünne, gebrechliche Tafeln, die nicht vollständig werden konnten. Monoklin. $a:b:c = 0{,}68752:1:?$; 2° 48'. Flächen: (100), (001), (010), (110). Spaltbar sehr h (001), leicht nach (010). Normalenwinkel (100):(001) (010):(110) = 57° 38'. Ebene der optischen Axen die ebene. *Calciummaldehydophtalat* $[C_6H_4(COH)COO]_2Ca$ ildet ziemlich gute, sehr kleine weifse Krystalle des n Systems. $a:b:c = 1{,}73274:1:0{,}67366$; $x/z = 110^0 28'$.

1886, 135. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 461, 464. — [3]) Rée, dieser uren.

Flächen: (100), (011), (110), (310), ($\bar{4}$11), ($\bar{2}$11?). Normalenwink (100):(110)=58° 22′, (100):(011)=72° 48′, (110) : (011)=52° Ebene der optischen Axen (010).

G. Stallard [1]) erhielt aus dem Bromnitronaphtalin, bez Bromamidonaphtalin, durch dessen Oxydation Guareschi [2]) di bei 174 bis 176° schmelzende *Monobromphtalsäure* gewonnen hatt durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol *α-Monobromnaphtal* Demnach müfste auch dem Bromatom der genannten Mono bromphtalsäure die *α*-Stellung zugeschrieben werden, wenn nich die Angaben von Meldola [3]) entgegenständen. Dieselbe obig Diazoverbindung liefert mit Bromwasser ein Perbromid und dies beim Erwärmen mit Eisessig ein *Dibromnaphtalin* vom Schmel punkt 130 bis 130,5°, welches mit dem sogenannten *γ*-Dibrom naphtalin identisch zu sein scheint. Bezüglich der weiter theoretischen Speculationen mufs auf das Original verwiese werden.

F. Ahrens [4]) ist es gelungen, die *Terephtalsäure* nach d Sandmeyer'schen Methode in *Cyanterephtalsäure* und diese *Trimellithsäure* überzuführen, doch mufste für den vorliegend Zweck die Methode abgeändert werden, da die Amidoterephta säure sich in verdünnter Salzsäure nicht löst. Die Cyanterepht säure konnte nur in rohem Zustande, jedoch annähernd mit de richtigen Stickstoffgehalt isolirt werden, die Trimellithsäure d gegen rein dargestellt werden [5]). Gelegentlich dieser Arbeit sin folgende, bisher unbekannte Derivate der Terephtalsäure dargestel worden. *Mononitroterephtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)$ wird aus dem Silbersalz durch Jodmethyl erhalten und krystallisi aus Aether in schönen, bei 70° schmelzenden Prismen. *Monoamido-terephtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2$, aus dem Silber salz durch Jodmethyl oder aus dem Nitroäther durch Reducti erhalten, krystallisirt am besten aus Aether, schmilzt bei 12 und zeigt in alkoholischer oder ätherischer Lösung starke blau

---

1) Chem. Soc. J. 49, 187. — 2) JB. f. 1883, 604; vgl. JB. f. 1884, 5 — 3) JB. f. 1885, 750. — 4) Ber. 1886, 1634. — 5) Ausbeute ist nicht an gegeben, die Synthese hat wohl mehr theoretisches als praktisches Interes

scenz. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine sche Lösung fällt das *salzsaure Salz*, $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2$ in weifsen Nadeln, die durch Wasser sogleich zerlegt n, in alkoholisch-salzsaurer Lösung aber mit *Platinchlorid* oppelsalz, $[C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2.HCl]_2PtCl_4$, als schön llinischen Niederschlag ausscheiden. — Läfst man in ein ch von 10 Thln. Amidoterephtalsäure, 12 Thln. concentrirter ure und 30 Thln. Kupferchlorür unter Erwärmen und hef- Umschütteln 4 Thle. Natriumnitrit allmählich zufliefsen, eidet sich nach Beendigung der heftigen Reaction *Monochlor-alsäure*, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, als gelblichweifser Niederschlag ie wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder erdünntem Alkohol gereinigt. In Alkohol und Aether ist cht löslich. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Das *Silber-* $_6H_3Cl(COOAg)_2$, ist ein weifser Niederschlag. Der in der lichen Weise erhaltene *Methyläther*, $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$, lisirt aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen vom lzpunkt 60°. Der *Aethyläther* bildet ein Oel. *Monochlor-alylchlorid*, $C_6H_3Cl(COCl)_2$, siedet gegen 300° und erstarrt ise krystallinisch; durch Ammoniumcarbonat wird daraus *onochlorterephtalamid*, $C_6H_3Cl(CONH_2)_2$, erhalten, welches us verdünntem Alkohol in Krusten abscheidet, die erst lb 300° schmelzen.

Fileti[1]) fand, dafs die durch Oxydation von Brom-p- äure mit Kaliumpermanganat entstehende *Monobromterephtal-* im Gegensatz zu Fischli's[2]) Angabe nach mehrtägigem len im Vacuum neben Schwefelsäure *wasserfrei* ist. Die- rystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen mikro- hen Prismen vom Schmelzpunkt 296 bis 297° und starker tischer Polarisation. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, enig in Wasser (auch siedendem) und Aether, unlöslich in Das *Silbersalz* war von gelatinöser, nach dem Trocknen iger Beschaffenheit und eignete sich nicht zur Analyse. ittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellte

---

azz. chim. ital. **16**, 284. — [2]) JB. f. 1879, 686.

Methyläther krystallisirt in kleinen Prismen von starker chromatischer Polarisation, die bei 52 bis 53° (42° Fischli) schmelzen.

C. Schulze und E. Nägeli[1]) haben die Zweifel an der Identität der von Schulze und Barbieri[2]) aus Zersetzung von Eiweifsstoffen mit Salzsäure sowie aus etiolirten Lupinenkeimlingen erhaltenen optisch activen[3]) *Phenylamidopropionsäure* mit dem synthetischen, optisch inactiven *Phenylalanin*[4]) dadurch gehoben, dafs Sie ersteres[5]) nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp[4]) in *Tyrosin* überführten. Dasselbe wurde durch sein Aussehen sowie die Hoffmann'sche und Piria'sche Reaction identificirt. Sie glauben daher, dafs die noch vorhandenen Differenzen in derselben Weise zu erklären sind, wie die sonst zwischen optisch activen und inactiven Modificationen derselben Substanz beobachteten.

A. Michael und G. M. Browne[6]) haben durch Einwirkung von Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) auf Phenylpropiolsäure zwei neue *Monobromzimmtsäuren* erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht getrennt werden können. Die eine derselben, welche *β-Monobromzimmtsäure* genannt wird[7]), bildet lange, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 158,5°, oder, aus Alkohol krystallisirt, rhombische Platten. Sie ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich. Durch Auflösen in kaltem, concentrirtem Ammoniak oder Kalilauge wird sie momentan in ein indifferentes, in Wasser unlösliches Oel zersetzt (charakteristischer Unterschied von den bisher bekannten Säuren, die sich ohne Zersetzung lösen). Das *Ammoniumsalz* bildet lange Nadeln, nicht zerfliefslich und leicht löslich in Wasser, das *Baryumsalz* concentrisch gruppirte Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, leicht löslich in kaltem Wasser, das *Cadmiumsalz* concentrisch gruppirte Nadeln, das *Bleisalz* einen amorphen Nieder-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 11, 201. — [2]) JB. f. 1883, 1377. — [3]) JB. f. 1884, 1414 (Schulze und Bofshard). — [4]) JB. f. 1883, 1192. — [5]) Allerdings nur eine kleine Menge (1,2 g) *S.* — [6]) Ber. 1886, 1378. — [7]) Die bisher als *β*-Säure bezeichnete Bromzimmtsäure schlagen die Autoren vor *Allo-α-bromzimmtsäure* zu nennen.

der sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Mit Brom
npfform oder in Chloroform gelöst, verbindet sich die
äure leicht zu einer neuen *Tribromhydrozimmtsäure*[1]).
e bildet trikline Prismen mit Domen, schmilzt bei 148°
Entwickelung von Bromwasserstoff (der wieder erstarrte
ınd schmilzt unter 50°), löst sich sehr leicht in Alkohol
ther, ziemlich leicht in heifsem Chloroform und Benzol,
in kaltem, spärlich in kaltem Schwefelkohlenstoff. Sie
sich beim Stehen mit Wasser nach kurzer Zeit in ein
es Oel, sogleich in Berührung mit heifsem Wasser. Von
eiten neuen Bromzimmtsäure wird nur angegeben, dafs
Allo-α-Bromzimmtsäure sehr ähnlich sei.

eselben[2]) erhielten durch Lösen von *α-Bromzimmtsäure-*
einer grofsen Menge abgekühlter concentrirter Schwefel-
nd Eingiefsen nach beendigter Bromwasserstoffentwicke-
ıach einigen Stunden) in Eiswasser *Benzoylessigäther*,
durch Auflösen in verdünnter Kalilauge von unverändertem
etrennt wurde. Bezüglich Ihrer Auffassung der Reaction
die Abhandlung verwiesen.

Erlenmeyer[3]) bemerkt zu der Mittheilung von Michael
owne (S. 1456), dafs Er die Addition von *Bromwasser-*
die *Phenylpropiolsäure* bereits im Jahre 1882 in Gemein-
it H. Stockmeier[4]) ausgeführt habe. Es wurde zunächst
e *Monobromzimmtsäure* vom Schmelzpunkt 153,5° erhalten,
Behandeln mit Sodalösung Phenylacetylen, *β-Monobrom-*
$_6H_5$–CBr=CH$_2$, und Phenylpropiolsäure lieferte. Mit con-
r Schwefelsäure und darauf Wasser wurde Benzoylessig-
d Bromacetophenon erhalten. Durch Bromwasserstoffsäure
Värme wurde die Säure unter Bildung von Acetophenon
ig Phenyläthylaldehyd zersetzt; wird sie aber, in Eis-
löst, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, so entsteht
nere, bei 159 bis 160° schmelzende Säure, welche beim

Autoren schlagen vor, die bisherige β-Tribromhydrozimmtsäure
ibromhydrozimmtsäure zu nennen. — [2]) Ber. 1886, 1392. — [3]) Ber.
. — [4]) Inaugur.-Dissert. Nürnberg 1883.

Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auch Acetophenon und Phen äthylaldehyd, letzteren aber in relativ gröfserer Menge, lief und mit welcher die bei 158,5° schmelzende Säure von Mich und Browne vielleicht identisch ist. Erlenmeyer betrach beide neue Säuren als *polymere* Bromzimmtsäuren von d Formeln $C_6H_5-CBr=CH-C(OH)<{}^{O}_{O}>C(OH)-CH=CBr-C$ (Schmelzpunkt 153,5°) und $C_6H_5-CBr=CH-C(OH)<{}^{O}_{O}>C(O$ $-CBr=CH-C_6H_5$. Er glaubt, dafs derartige Verkettungen von z (oder mehr) Molekülen derselben oder verschiedener Säuren öft vorkommen und erklärt sich so z. B. die Traubensäure, Fum säure, Margarinsäure u. s. w., sowie die Existenz saurer Sa einbasischer Carbonsäuren [1]).

Nach A. Valentini [2]) verbindet sich *p-Methoxyzimmtsä Methyläther*, $C_6H_4(OCH_3)-CH=CH-COOCH_3$, vom Schmelzpu 89°, in Chloroformlösung mit Brom zu einem Dibromid, d *p-Methoxydibromhydrozimmtsäure-Methyläther*, $C_6H_4(OCH_3)CH$ $-CHBr-COOCH_3$. Derselbe bildet aus Chloroform farbl bei 118° (uncorr.) schmelzende Krystalle.

E. Erlenmeyer und J. Rosenheck [3]) theilen mit, d entgegen der Angabe von Dittmar [4]), *Zimmtsäure* durch Chl jodlösung unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingun quantitativ in *Phenyljodhydracrylsäure* (*Phenyl-β-hydroxy-α-j propionsäure*) übergeführt werde. Diese wird aus Benzol schönen, grofsen Krystallen erhalten, welche bei 137 bis 1 unter Zersetzung schmelzen. Gegen Alkalien verhält sie s wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Durch E wirkung von Chlorwasserstoff wurde eine Verbindung $C_{18}H_{16}ClJ$ erhalten, welche als $C_6H_5-CH=CH-C(OH)<{}^{O}_{O}>C(OH)-CH$ $-CHCl-C_6H_5$ aufgefafst wird.

E. Erlenmeyer jun. [5]) giebt an, dafs die *Phenylgly säure* von Plöchl [6]) wohl charakterisirte Hydroxylamin- u

[1]) Vgl. JB. f. 1870, 652, Note [3]). — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 424 [3]) Ber. 1886, 2464. — [4]) In der JB. f. 1885, 1679 besprochenen Abhandl — [5]) Ber. 1886, 2576. — [6]) JB. f. 1883, 1202.

ylhydrazinverbindungen liefere und die Laubenheimer-
eyer'sche Thiophenreaction gebe. Er glaubt daher, dafs
icht Phenylglycidsäure, sondern *Phenylpyrotraubensäure* sei,
ınd die Formel der wahren Phenylglycidsäure, C_6H_5

-CH-CO_2H, der Glaser'schen „Phenyloxyacrylsäure" zu-
ıe.

ιuch A. Lipp[1]) ist der Meinung, dafs nicht Plöchl's
, sondern die *Phenyloxyacrylsäure* Glaser's[2]) als die wahre
ılglycidsäure anzusehen sei und zwar deshalb, weil die
ophenyloxyacrylsäure, welche aus p-Nitrophenylchlormilch-
in derselben Weise erhalten wird, wie die nicht nitrirte
ıdung aus der Phenylchlormilchsäure, unzweifelhaft die
tution einer Glycidsäure besitze. Die *p-Mononitrophenyl-
ylsäure*[3]) wird in besonders schönem Zustande erhalten,
p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure mit der der Gleichung
$ClNO_5 + 2KOH = C_9H_6KNO_5 + KCl + 2H_2O$ entsprechen-
Ienge alkoholischen Kali's gemischt, die Mischung etwa
Stunde bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und dann
ois 8 Vol. Wasser gegossen wird; aus der mit Schwefel-
übersättigten Lösung scheidet sich die p-Nitrophenyloxy-
iure in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Sie ist
dig und wird auch durch längeres Kochen mit Wasser
merklich zersetzt. Sie löst sich selbst in kochendem
r schwer und krystallisirt aus der heifs gesättigten
; in farblosen Blättchen. In kaltem Alkohol ist sie
alls schwer, in heifsem leicht löslich. Sie schmilzt bei
s 188° unter vollständiger Zersetzung. Wird die Säure
ıem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser
t, so löst sie sich allmählich unter Abscheidung einer rothen,
n Substanz, welche selbst ein Zersetzungsproduct des
einen Geruch bemerkbaren *p-Mononitrophenyläthylaldehyds*
wässerige Lösung enthält das Hauptproduct der Reaction,
nitrophenylglycerinsäure. Diese ist in heifsem Wasser leicht

ɪr. 1886, 2643. — [2]) JB. f. 1867, 423. — [3]) Erlenmeyer, JB. f. 1881, 807.

löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, ve wachsenen, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168 In Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Sie wird durc Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° nicht veränder Durch rauchende Salzsäure wird p-Nitrophenyloxyacrylsäure, w schon Erlenmeyer angab, unter spontaner Erwärmung *p-Mononitrophenyl-β-chlormilchsäure* verwandelt. Diese bilde wie die α-Säure, kleine farblose Kryställchen vom Schmelzpun 167 bis 168°, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in koche dem Wasser lösen; sie wird jedoch, zum Unterschiede von d α-Säure, durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt u zerfällt, zwei Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, vollstä dig in Salzsäure, Kohlensäure und ein rothes Harz. Eben bei gleicher Behandlung mit *Salzsäure* (1,10 spec. Gewicht Wird eine Lösung von p-nitrophenyl-β-chlormilchsaurem Bar zum Kochen erhitzt (das Salz der α-Säure bleibt hierbei u verändert), so zerfällt sie unter Kohlensäureentwickelung Chlorbaryum und *p-Mononitrophenyläthylaldehyd*, $C_6H_4(NO_2)CH$ $-CH(OH)-COOba = C_6H_4(NO_2)CH_2-CHO + CO_2 +$ ba analog dem Zerfall der Phenyl-β-chlormilchsäure mit Natriu carbonat in Kohlensäure, Chlornatrium und Phenyläthylaldehyd Der p-Nitrophenyläthylaldehyd scheidet sich beim Erkalt in weifsen, büschelförmig verwachsenen Nadeln vom Schme punkt 85 bis 86° aus, löst sich schwer in kaltem, leicht heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Er äufserst veränderlich und wird durch längeres Kochen mit Wass schneller beim Erwärmen mit Sodalösung unter Bildung ein rothgelben Harzes zersetzt. Beim Erwärmen der p-Nitrophen β-chlormilchsäure mit Sodalösung wird daher nur letzteres Ha

---

[1]) p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure wird hierdurch (schneller bei 18 unter Wasserabspaltung in *p-Mononitro-α-chlorzimmtsäure*, $C_6H_4(NO_2)$-C $=CCl-CO_2H$, übergeführt, zolllange, stark glänzende Prismen vom Schme punkt 224°, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem etw in heifsem Alkohol ziemlich leicht lösen; aus letzterem scheidet sich d Säure gröfstentheils in warzenförmig verwachsenen Prismen aus —

[2]) Baeyer, JB. f. 1880, 585.

ten, während die α-Säure hierbei glatt in p-Nitrophenyloxy-säure übergeht; letztere Säure entsteht aber auch aus der ure durch Behandlung mit alkoholischem Kali und sie ist wegen dieser Bildung aus beiden Isomeren als *p-Mono-*

henylglycidsäure, $C_6H_4(NO_2)\overset{O}{CH-CH}-COOH$, aufzufassen. *Mononitrophenyloxyacrylsäure* [1]), welche man aus o-Nitro-l-α-chlormilchsäure durch Behandlung mit alkoholischem oder auch Kochen mit Sodalösung erhält [2]), verhält sich hlorwasserstoff der p-Säure ganz analog; die Vereini-damit findet noch energischer statt. Die dadurch ent-ide *o-Mononitrophenyl-β-chlormilchsäure* krystallisirt aus Gemisch von Aether und Petroleumäther in büschel-verwachsenen Nadeln, die bei 125 bis 126° unter theil-Zersetzung schmelzen (die α-Säure in Tafeln vom elzpunkt 121 bis 122°). Sie wird durch längeres Kochen Wasser zersetzt unter Entwickelung eines an Phenyl-ldehyd erinnernden Geruches (o-Nitrophenyläthylaldehyd?). lkoholischem Kali liefert sie dieselbe o-Nitrophenyloxy-äure, aus der sie dargestellt wurde. Letztere Säure ist ach ebenfalls als eine Glycidsäure, *o-Mononitrophenylglycid-* aufzufassen. Wie zu Chlorwasserstoff verhält sie sich alls auch zu Bromwasserstoff und die von Morgan [2]) auf Wege erhaltene Säure ist demnach als *o-Nitrophenyl-β-ilchsäure*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH(OH)-CO_2H$, aufzufassen, ch sich die Abweichung vom Schmelzpunkte der α-Säure t.

Plöchl [3]) erkennt die isomeren Nitrophenyloxyacrylsäuren Lipp's vorstehender Untersuchung als *p-* und *o-Mononitro-glycidsäuren* an, findet aber gerade in ihrer Constitution Stütze für die Auffassung Seiner [4]) *Phenylglycidsäure* als r. Denn, sowie diese durch Erhitzen von Benzoylimido-

---

Baeyer, JB. f. 1880, 585. — [2]) Morgan's (JB. f. 1884, 1242) bei melzende Säure, $C_9H_9NO_6$, ist nach Lipp nichts Anderes als kry-sserhaltige o-Nitrophenyloxyacrylsäure, $C_9H_7NO_5 + H_2O$. — [3]) Ber. 167. — [4]) JB. f. 1883, 1202.

zimmtsäureanhydrid mit Salzsäure entsteht, so geht das analoge durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Hippursäure und Acetanhydrid erhaltene Anhydrid beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° zunächst in die entsprechende farblose *p-Mononitrobenzoylimidozimmtsäure*, sodann bei weiterem Erhitzen auf 120 bis 130° in p-Nitrophenylglycidsäure oder vielmehr in deren Zersetzungsproducte durch Salzsäure über. Ebenso gelang es, durch Zersetzung der p-Nitrobenzoylimidozimmtsäure mit Schwefelsäure Lipp's *p-Mononitrophenylglycerinsäure* in sehr geringer Menge zu erhalten. Gegen die Auffassung Seiner Phenylglycidsäure als *Phenylpyrotraubensäure* durch Erlenmeyer jun. (S. 1458) führt Er an: 1) dafs sie sich bei längerem Liegen an feuchter Luft unter Bildung von Benzaldehyd zersetze, 2) dafs sie mit Salzsäure bei höherer Temperatur ein polymeres Phenyläthylenoxyd vom Schmelzpunkt 171° liefere (Phenylpyrotraubensäure sollte hierbei polymeren Phenyläthylaldehyd geben), 3) dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylglycidsäure ein Körper C_9H_7NO, das *Anhydrid der Imidozimmtsäure*, C_6H_5–CH–CH–CO (N gebunden an die drei Glieder), entstehe und dafs somit auch die Reaction von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin (welche Er zum Theil schon vor Jahren beobachtet habe) erklärlich sei. Dagegen glaubt Plöchl nunmehr als die wahre *Phenylpyrotraubensäure* einen Körper ansprechen zu dürfen, der durch Behandlung von Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, aus heifsem Wasser, worin er leicht löslich ist, in schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161° krystallisirt und mit Eisenchlorid keine grüne Färbung giebt.

W. H. Perkin (jun.) und A. Calman [1]) machten eine weitere (vierte [2]) Mittheilung über die *Benzoylessigsäure* und ihre Derivate. *Benzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5CO–CH_2–COOCH_3$, wird aus *Phenylpropiolsäure-Methyläther* (einem farblosen Oele) ebenso bereitet wie die entsprechende Aethylverbindung. Er bildet ein fast farbloses Oel und wird durch Destillation nicht so leicht

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 154. — [2]) JB. f. 1885, 1512 u. 1515.

…t wie der Aethyläther. Die alkoholische Lösung giebt …isenchlorid dieselbe violette Färbung wie jener. Eine …che Lösung von Natriumäthylat giebt einen weifsen Nieder- … von *Natriumbenzoylessigsäure-Methyläther*, C_6H_5–CO–CHNa …CH_3, welcher sich in Wasser und Alkohol leicht löst und …ständiger ist als die analoge Aethylverbindung. Durch …zung mit Benzylchlorid wurde daraus der *Benzylbenzoyl-…ure-Methyläther*, C_6H_5–CO–CH(C_7H_7)–COOCH_3, ein Oel …iedepunkte 250 bis 255°, bei 55 mm Druck erhalten. …*benzoylessigäther*, C_6H_5–CO–CH(CH_3)COOC_2H_5, wurde … Einwirkung einer Lösung von (11 g) Natrium in (120 g) …em Alkohol auf ein Gemisch von (90 g) Benzoylessigäther …0 g) Jodmethyl bereitet. Er siedet unter 300 mm Druck …5°, unter 225 mm Druck bei 226 bis 227°. Durch längeres … einer Mischung desselben mit concentrirter Schwefelsäure … die freie *Methylbenzoylessigsäure* dargestellt, jedoch nicht …halten. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und …*henylketon*. Der Methylbenzoylessigäther wird (in Phosphor-…rid gelöst) durch allmählich unter guter Kühlung ein-…nes Phosphorpentachlorid in *α-Methyl-β-chlorzimmtsäure-…äther*, C_6H_5–CCl=C(CH_3)–COOC_2H_5, und die entsprechende …äure übergeführt, welche durch Schütteln der ätherischen … mit verdünnter Natronlauge getrennt werden. Ersterer …ein Oel vom Siedepunkt 230 bis 233° bei 300 mm Druck; die …*yl-β-chlorzimmtsäure* krystallisirt aus Petroleumäther in …en Nadeln. Sie schmilzt bei 116° und destillirt in kleinen … fast unzersetzt, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, …ure, Chloroform, Benzol, weniger in Petroleumäther. Durch …n ihres *Silbersalzes* wird ein farbloses Oel (Methylchlor-… erhalten. Durch Natriumamalgam wird der α-Methyl-…essigäther in *α-Methyl-β-phenyl-β-oxypropionsäure*, C_6H_5 …H)–CH(CH_3)–COOH, übergeführt. Dieselbe schmilzt bei 124 …°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und … Wasser, wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petro-…er. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in Warzen, aus …ischung von Petroleumäther und Benzol in flachen Nadeln.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärm röthlichbrauner Farbe. Das *Ammoniumsalz* bildet fede Nadeln und giebt mit Silbernitrat einen schweren, krystallin Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_{10}H_{11}O_3Ag$. *Propylbenzoyless* $C_6H_5-CO-CH(C_3H_7)COOC_2H_5$, aus Benzoylessigäther, Na äthylat und Propyljodid erhalten, ist ein Oel vom Sied 250 bis 252° bei 300 mm Druck, welches durch Koche schwacher, alkoholischer Kalilauge in Kohlensäure, Alkoh *Butylphenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2-C_3H_7$, ein Oel vom Siede 236 bis 238° bei 720 mm Druck, gespalten wird. Durch E kung von Phosphorchlorid auf den genannten Aether wird *α-P β-chlorzimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CCl=C(C_3H_7)CO$ ein Oel vom Siedepunkt 247 bis 249° (bei 300 mm), neben *α-Propyl-β-chlorzimmtsäure* erhalten. Diese schmilzt bei 12 sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in langen, farblosen N ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essi Benzol, schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem kryst sie in triklinen Prismen, deren Form Haushofer[1]) näher suchte. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}ClO_2Ag$, ist ein amorpher, w Niederschlag. — Der in analoger Weise dargestellte *Isop benzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, siedet 225 mm Druck bei 236 bis 237° und giebt, mit alkoholi Kali gekocht, das bereits von Popoff[2]) beschriebene *Iso phenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$, vom Siedepunkt 2 228° (bei 720 mm). *Isobutylbenzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH$ $-CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, siedet bei 246 bis 247° (225 mm D und giebt zersetzt das *Isoamylphenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2$ $-CH(CH_3)_2$, vom Siedepunkt 240 bis 241° (bei 720 mm). — man eine Lösung von Dibenzoylbernsteinsäureäther in co trirter Schwefelsäure 12 Stunden stehen und giefst sie dann so scheidet sich *Diphenylfurfurandicarbonsäureäther* als ein O welches nach dem Aufnehmen in heifsem Alkohol in sc canariengelben Prismen krystallisirt[3]). Durch viertelst

---

[1]) JB. f. 1885, 1538. — [2]) JB. f. 1872, 466. — [3]) Haushofer 1885, 1556.

en desselben mit alkoholischer Kalilösung wird die früher[1]) ıriebene *Diphenylfurfurandicarbonsäure* in reichlicherer Menge ten. Diese unterscheidet sich von der Dimethylfurfurandinsäure (Carbopyrotritarsäure) wesentlich dadurch, dafs sie Erhitzen nicht Kohlensäure verliert, sondern in das *Anhy-* $C_{18}H_{10}O_4$, übergeht. Perkin hält es daher für möglich, beide Säuren eine verschiedene Constitution besitzen und auch nachdem Fittig[2]) es zweifelhaft gemacht hat, ob pyrotritarsäure ein Furfuranderivat ist, Seine (Perkin's) doch als solches anzusehen sei.

V. H. Perkin (jun.[3]) machte eine weitere Mittheilung *Benzoylessigsäure*, deren Inhalt bereits in den Jahresbericht egangen ist[4]).

V. H. Perkin (jun.) und G. Bellenot[5]) haben Ihre[6]) Unterng der *p-Mononitrobenzoylessigsäure* ausführlich mitgetheilt. olgenden sind nur die bisher nicht beschriebenen Verbinn berücksichtigt. *p-Mononitrobenzoylessigsäure-Methyläther*, $(NO_2)CO-CH_2-COOCH_3$, wird durch Sättigen einer gut ühlten Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserlargestellt und krystallisirt aus Alkohol in den schon bebenen[7]) Krystallen vom Schmelzpunkt 106 bis 107°. Seine olische Lösung giebt mit der berechneten Menge Natriumlat oder -äthylat einen dicken Niederschlag gelber Kryder sehr beständigen *Natriumverbindung*, $C_6H_4(NO_2)-CO$ Na$-COOCH_3$. Durch Erwärmen derselben mit Benzyll und etwas Alkohol auf 150° wird *Benzyl-p-nitrobenzoylüure-Methyläther*, $C_6H_4(NO_2)CO-CH(C_7H_7)COOCH_3$, erhalten, r sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln vom lzpunkt 57° ausscheidet. Der *p-Mononitrobenzoylessigsäureäther* krystallisirt aus einer Mischung von 1 Thl. Benzol Thln. Petroleumäther in der bereits beschriebenen[6]) Form. Schmelzpunkt wird zu 74 bis 76° angegeben (früher 49

JB. f. 1885, 1516. — [2]) Daselbst, S. 1353. — [3]) Am. Chem. J. 7, 357; — [4]) JB. f. 1885, 1515 ff. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 440. — [6]) JB. f. 363; f. 1885, 1519. — [7]) JB. f. 1885, 1521.

49 bis 50°). Seine sehr beständige *Natriumverbindung* kr
stallisirt aus siedendem Alkohol in orangegelben Nadeln v
dunklerer Farbe als die Methylverbindung; die wässerige Lösu
giebt mit den Salzen der Schwermetalle gefärbte Niederschlä
auch mit Eisenchlorid, während die alkoholische Lösung dur
letzteres nur braunroth gefärbt wird. Durch Umsetzung d
Natriumverbindung mit Jodallyl wurde *Allyl-p-nitrobenzoyless
äther*, $C_6H_4(NO_2)-CO-CH(C_3H_5)COOC_2H_5$, erhalten, welch
aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 45 bis 46° schmil
Die entsprechende Säure konnte nicht isolirt werden, an ihr
Stelle entstand beim Erhitzen des Aethers mit concentrirt
Schwefelsäure auf 100° Kohlensäure und ein Keton.

Wird nach F. Tiemann[1]) ein inniges Gemenge gleich
Theile *Cumarin* und *Phosphorpentasulfid* im Paraffinbade auf 1
erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden, diese nach de
Erkalten und Pulverisiren mit Benzol ausgezogen, das Benz
abdestillirt und der schmierige Rückstand mit verdünntem Alk
kol ausgekocht, so krystallisirt daraus beim Erkalten *Thiocumar*
$C_6H_4=[-CH=CH-CS-O-]$, in langen, goldgelben Nadeln, welc
durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 101° schmelzen und b
weiterem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser u
Ligroïn unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.
besitzt keinen charakteristischen Geruch. Das Thiocumarin bild
sich auch beim Zusammenschmelzen von *o-Cumarsäure* und Pho
phorsulfid. Das Schwefelatom ist sehr beweglich, woraus d
angenommene Formel folgt. Kocht man eine verdünnt-alk
holische Lösung des Thiocumarins kurze Zeit mit Kalilauge, so fä
Salzsäure aus der Lösung reines Cumarin. Hydroxylamin u
Phenylhydrazin, welche auf Cumarin nicht einwirken, reagir
leicht auf Thiocumarin. Das durch ersteres entstehende *Cuma
oxim*, $C_6H_4=[-CH=CH-C=(NOH)-O-]$, krystallisirt aus siedende
Wasser in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. E
ist kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht i
Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird durc

---

[1]) Ber. 1886, 1661.

hlorid braunroth. Das Cumaroxim löst sich auch leicht in und Alkalien; durch letztere wird es selbst bei anhalten- ›chen nicht verändert, durch längeres Erhitzen mit Salzsäure a Cumarin und Hydroxylamin gespalten. Durch Kochen ımaroxim mit Natriumäthylat, Jodäthyl und Alkohol am ıfskühler wird *Cumaroximäthyläther*, $C_6H_4=[-CH=CH$ $C_2H_5)-O-]$, erhalten, welcher aus Alkohol in Blättchen hmelzpunkt 50° krystallisirt und nicht unzersetzt destillirt; weder von wässeriger noch alkoholischer Kalilauge an- n. *Dihydrocumaroxim*, $C_6H_4=[-CH_2-CH_2-C(NOH)-O-]$, t bei mehrtägiger Behandlung von Cumaroxim mit Na- ıalgam und Wasser und wird der angesäuerten Lösung Aether entzogen. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und ırch Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Melilot- hydrid gespalten. Wird *Thiocumarin* in alkoholischer mit 1 Mol. *Phenylhydrazin* bis zum Aufhören der lwasserstoffentwickelung (etwa vier Tage) erhitzt, so isirt beim Erkalten die *Verbindung* $C_6H_4=[-CH=CH$ $C_6H_5)-O-]$, welche umkrystallisirt lange, goldgelbe Nadeln ımelzpunkt 143 bis 144° bildet. Sie löst sich nicht in schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether ızol, sowie mit schön grüner Farbe in concentrirter lsäure. Viel langsamer als mit Phenylhydrazin reagirt ıarin mit Anilin, die Schwefelwasserstoffentwickelung 0 Tage. Die dabei entstehende Verbindung ($C_6H_4=[-CH$ $NC_6H_5)-O-]$?) ist sehr unbeständig, sie zerfällt unter ıe von Wasser äufserst leicht in Cumarin und Anilin. in Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat iocumarin nicht angegriffen. — Bei der Einwirkung von *·sulfid* auf *Cumaron* (zwecks Darstellung von Thionaphten) ein bestimmtes Resultat erhalten [1]).

Will und P. Beck [2]) machten eine weitere [3]) Mittheilung ıtnifs des *Umbelliferons*. Zur Darstellung der *α-Dimethyl-*

. V. Meyer, diesen JB. S. 1193. — [2]) Ber. 1886, 1777; s. a. Inaugur. Dissert. Erlangen 1884. — [3]) JB. f. 1883, 931.

umbellsäure vom Schmelzpunkt 138° wurde ein neues Verfah unter möglichster Vermeidung der Wärme ausgearbeitet, welc sich auszüglich nicht wiedergeben läfst. Man reinigt sie du Ueberführung in das Baryum- oder Calciumsalz. Das *Bary salz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba.2H_2O$, wird aus der syrupdicken Lös durch absoluten Alkohol in schönen, concentrisch gruppi Nadeln abgeschieden, das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ca.2H$ bildet eine weifse Krystallmasse. *Aethylumbelliferon*, $C_6H_3(OC$ =[–CH=CH–CO–O–], wird durch Kochen gleicher Molek Umbelliferon, Jodäthyl und Kalihydrat in alkoholischer Lös gewonnen und krystallisirt in schönen, meist schwach röth gefärbten Blättchen, die bei 88° unter Entwickelung des Cuma geruches schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol Eisessig, ziemlich leicht in Aether, kaum in Wasser. Die dünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau. Mit Wasserda ist es nicht flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert abgesc den; in Alkalien und deren Carbonaten ist es in der K fast unlöslich, beim Kochen ohne Veränderung löslich. *α-äthylumbellsäure*, $α–C_6H_3[(CH=CH–COOH)_{[1]}, OC_2H_{5[2]}, OC_2H$ kann, da sie nicht so leicht in die β-Säure übergeht, wie methylirte Säure, durch Erhitzen gleicher Moleküle Aethylumb feron, Jodäthyl und Natrium (in Alkohol gelöst) in geschlosse Rohre bei 100° dargestellt werden. Sie krystallisirt aus dünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen vom Schm punkt 106,5°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sch in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Zur Gewinnung *β-Diäthylumbellsäure* wurden 10 g Aethylumbelliferon mit Jodäthyl und 2,5 g Natrium (in Alkohol gelöst) sechs Stun lang auf 150° erhitzt, nach Wasserzusatz der Alkohol verja filtrirt, mit Salzsäure gefällt, die so erhaltene braune Masse Wasser und Baryumcarbonat gekocht und die Lösung mit Sa säure gefällt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weif Krystallen vom Schmelzpunkt 200°, schwer löslich in kalt und heifsem Wasser, leicht in Aether, in Alkohol schwerer die α-Säure. Sie entsteht auch aus letzterer (unter theilwei

zung) durch längeres Erhitzen zum Kochen. — Gegen verhalten sich die alkylirten Umbelliferone dem Cumarin . Wird eine Lösung von 5 g Methylumbelliferon in 1 Liter felkohlenstoff mit 5 g Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) t und dann abdestillirt, so entweicht reichlich Bromwasser- Aus dem Rückstande läfst sich durch Umkrystallisiren aus lem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) *Monobrom-umbelliferon*, $C_6H_3(OCH_3)$=[–CH=CBr–CO–O–], in langen, Nadeln erhalten, die gereinigt bei 154 bis 154,5° schmel- Es ist in Wasser nicht löslich, sehr schwer in kaltem, h in heifsem Alkohol und in Aether. Die verdünnte, lische Lösung fluorescirt grün. Durch Kochen mit alko- er Kalilösung (bei zu grofser Concentration ist die Reac- plosionsartig!) wird es in *p-Methoxycumarilsäure*, $C_6H_3(OCH_3)$ =C(COOH)–O–], verwandelt, welche, durch das *Baryum-* $C_{10}H_7O_4)_2Ba.4H_2O$, gereinigt, aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 195,5 bis 196,5° kry- rt, sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, r in heifsem Wasser löst. Durch Behandlung ihrer alka- Lösung mit Natriumamalgam geht sie in *p-Methoxyhydro- lsäure*, $C_6H_3(OCH_3)$=[–CH_2–CH(COOH)–O–], über. Diese er angesäuerten Lösung durch Aether entzogen und aus umkrystallisirt. Sie bildet harte Säulen vom Schmelz- 114°, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und asserdampf flüchtig. *p-Methoxycumaron*, $C_6H_3(OCH_3)$ =CH–O–], wurde aus p-methoxycumarilsaurem Silber durch n im Kohlensäurestrome und Destilliren des stark alka- emachten Destillates im Dampfstrome gewonnen. Ueber lcium getrocknet und destillirt (bei 178 bis 180°), bildet farbloses Oel von angenehmem Blumengeruche, schwerer sser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und *Monobromäthylumbelliferon*, wie die entsprechende Methyl- ung erhalten, bildet silberglänzende Tafeln vom Schmelz- 115,5°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in sieden- lkohol und Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung irt intensiv violett. *p-Aethoxycumarilsäure* bildet lange,

verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 16 *p-Aethoxyhydrocumarilsäure* harte, weifse Nadeln vom Schme punkt 119°. Beide sind den methylirten Säuren ähnlich. Du Zusatz von überschüssigem Brom zu Lösungen des Methyl- u Aethylumbelliferons in Eisessig werden *Dibromverbindungen* halten, welche sich theils freiwillig abscheiden, theils durch Z satz von Alkohol ausgeschieden werden. Das *Dibrommeth umbelliferon*, $C_{10}H_6Br_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol, in dem sehr schwer löslich ist, in weifsen, glänzenden Nadeln v Schmelzpunkt 249 bis 251°. Das diesem sehr ähnliche *Dibr äthylumbelliferon*, $C_{11}H_8Br_2O_3$, schmilzt bei 216°.

S. Gabriel[1]) untersuchte die Frage, wie viel Wasserst atome des *Homo-o-phtalimids*, $C_6H_4=[-CH_{2[1]}-CO-NH-CO_{[2]}-]$, s durch Metall ersetzen lassen, in der Weise, dafs Er das e standene Salz durch Jodmethyl sogleich in den betreffen Methyläther überführte. Durch einstündiges Digeriren bei 1 von 1 g Homophtalimid mit 1 g Kalihydrat, 4 g Jodmethyl u 14 ccm Methylalkohol wurde ein *Dimethylhomo-o-phtalim* $C_{11}H_{11}NO_2=C_6H_4-[-C(CH_3)_2-CO-NH-CO-]$, erhalten, welc bei 119 bis 120° schmilzt, aus siedendem Wasser in flac Nadeln krystallisirt, in den üblichen Lösungsmitteln leicht l lich und unzersetzt destillirbar ist. Es löst sich in fixen Al lien mit Leichtigkeit und nimmt bei nochmaligem Erhitzen Jodmethyl, Methylalkohol und Kali noch eine Methylgruppe a so dafs ein *Trimethylhomo-o-phtalimid*, $C_{12}H_{13}NO_2=C_6$ $=[-C(CH_3)_2-CO-NCH_3-CO-]$, resultirt. Dasselbe schmilzt 102 bis 103°, sublimirt langsam auf dem Wasserbade, schei sich aus wenig heifsem Alkohol in kurzen, derben Krystallen, Wasser in langen, gezahnten Nadeln ab und ist in den üblic Lösungsmitteln leicht, in Alkalien aber nicht löslich. Diese Trimethylverbindung entsteht auch durch weiteres Methyli von *Homo-o-phtalmethylimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NCH_3-CO$ Dieses wird durch Erhitzen von homo-o-phtalsaurem Methyla bis zum Aufhören der Blasenbildung und darauf folgendes De

[1]) Ber. 1886, 2363.

(bei 314 bis 318°) erhalten. Es krystallisirt aus kochendem
er in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° und
sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen
ien. Das *Trimethylhomo-o-phtalimid* wird durch Erhitzen
10 Thln. rauchender Salzsäure (fünf Stunden auf 230 bis
in Trimethylamin und einen Körper, $C_{11}H_{10}O_3$, gespalten,
sich aus wenig siedendem Alkohol in farblosen, flachen
allen ausscheidet, bei 82,5 bis 83° schmilzt und sich wie
Anhydrid einer zweibasischen *Säure*, $C_{11}H_{12}O_4$, $C_6H_4=$
$H_3)_2$–CO–O–CO–], verhält; er löst sich langsam in Alkalien
Ammoniak, letztere (neutrale) Lösung giebt mit Silbernitrat
chleimiges, beim Kochen pulverig werdendes *Silbersalz*,
$_0O_4Ag_2$. Dasselbe Anhydrid entsteht auch neben Ammoniak
Erhitzen von Dimethylhomophtalimid mit Salzsäure,
=[–C(CH$_3$)$_2$–CO–NH–CO–] + H_2O = C_6H_4=[–C(CH$_3$)$_2$–
)–CO–] + NH_3. Aus diesen Thatsachen ergeben sich,
stens mit Wahrscheinlichkeit, die im Obigen benutzten
eln.

. Meyer[1]) hat die von Ihm in Gemeinschaft mit E. Müller[2])
ührte Synthese der isomeren *Cuminsäuren* eingehend
ieben.

. Fileti[3]) erhielt *Cuminsäureamid* (14 g) neben einer
ren Menge (30 g) *Cumonitril* beim Erhitzen von *Cumin-*
(164 g) mit *Kaliumsulfocyanat* (50 g) am Rückflufskühler
40° (5 Stunden) und zuletzt auf 300° (1 Stunde). Das
itril siedete unter 733,8 mm Druck bei 243 bis 244° (Faden
m Dampf). Das Cuminamid ist in kaltem Wasser unlöslich,
dendem Wasser und in Aether wenig löslich, reichlich in
l und siedendem Benzol. Aus verdünntem Alkohol kry-
rt es in silberglänzenden Blättchen vom Schmelpunkt
die optisch zweiaxig sind. Durch Kochen mit Salzsäure
äfsig concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert, eben-
ig beim Sättigen seiner Lösung in Alkohol oder Aether

. pr. Chem. [2] 34, 91. — [2]) JB. f. 1882, 956. — [3]) Gazz. chim. ital.

mit Chlorwasserstoff und Eindampfen. Die kochende wässerige Lösung giebt nicht mit Silberoxyd und Kupferoxyd, aber mit gelbem *Quecksilberoxyd* ein Salz, $\{[C_6H_4(C_3H_7)CONH]_2Hg\}_2 . 3 H_2O$, welches aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich; die alkoholisch wässerige Lösung wird durch Kochen mit gefälltem Kupfer nicht verändert.

P. Alexejeff[1]) theilte mit, dafs wie Nitrocuminsäure[2]) auch das derselben entsprechende *Mononitrocuminol*, sowie der *Mononitrocuminsäure-Aethyläther* durch das Licht geröthet wird; aus letzterem entsteht ein rother, amorpher Körper, der scheinbar mit demjenigen identisch ist, welcher aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung von Paterno und Fileti durch Salzsäuregas erhalten wird. Er glaubt, dafs die Rothfärbung der *Mononitrocuminsäure* auf einer Oxydation ihres tertiären Wasserstoffatoms beruhe und findet diese Annahme dadurch bestätigt, dafs *Mononitrooxycuminsäure* sich am Lichte nicht verändert.

Nach J. B. Negri[3]) krystallisirt *Mononitrocuminsäure* im monoklinen System. $a:b:c = 1{,}5504:1:1{,}2551$; $\beta = 80^\circ 5' 41''$. Beobachtete Formen: (001), (010), (011), (110), (111), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}01)$, $(\bar{2}01)$. Entwickelung der Krystalle nach der Axe a mit vorherrschendem (011). Zwillinge nach (100), Zwillingsebene unsicher. Ebene der optischen Axen (010). Spitze Bisectrix negativ: $\varrho > v . 2E = 64^\circ 25'$, $\beta = 1{,}6812$, $2V = 36^\circ 58'$ (für Na). Pleochroismus schwach.

M. Tortelli[4]) hat die von Skraup und Brunner[5]) durch Oxydation des m-Toluchinolins erhaltene neue *m-Chinolinbenzcarbonsäure* (die siebente und letzte der theoretisch möglichen Chinolincarbonsäuren) auf einem anderen Wege ebenfalls und unabhängig erhalten, nämlich durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf *α-Amidophtalsäure*. Diese wurde in Form ihres *Zinnchlorürdoppelsalzes*, $C_8H_5(NH_2)O_4 . HCl . SnCl_2 . 2 H_2O$,

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 178 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1885, 1529. — [3]) Zeitschr. kryst. 11, 409. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 366. — [5]) Dieser JB. S. 897.

wendet, welches durch Behandlung der α-Nitrophtalsäure Schmelzpunkte 217 bis 218° mit Zinn und Salzsäure erhalten , weil sie bei Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff ı-Amidobenzoësäure und Kohlensäure zerfällt [1]) und zwar en 40 Thle. des Doppelsalzes mit 11,5 g α-Nitrophtalsäure, g Glycerin und 43,2 g Schwefelsäure $5^1/_2$ Stunden lang im bade zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand neben kleinen ;en der erwarteten Dicarbonsäure und der aus m-Amidoöesäure nach Skraup's Methode sich bildenden (ana-) olinbenzcarbonsäure als Hauptproduct die neue *m-Chinolinarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_2$, welche nach Abscheidung der Schwefel- und des Zinns in Form des unlöslichen Kupfersalzes lt und durch Schwefelwasserstoff frei gemacht wurde. Von beigemischten isomeren Säure läfst sie sich durch ihre ere Löslichkeit in Alkohol, von Dicarbonsäure durch wieder- Sublimation befreien. Sie schmilzt im reinen Zustande 48,5 bis 250°, ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in l und kaltem Wasser, auch in warmem wenig, dagegen leicht in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt ı mikroskopischen Nädelchen. In Wasser suspendirt giebt eder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Färbung. ösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt mit Eisenchlorid gelbbraunen, mit Eisenvitriol einen orangegelben, mit racetat einen grünlichblauen, im Ueberschuss löslichen rschlag, der allmählich krystallinisch und hellgrün wird. ilbernitrat entsteht ein flockiger, weifser, lichtbeständiger rschlag des *Silbersalzes*, $C_{10}H_6NO_2Ag$, mit Kobaltnitrat einiger Zeit ein rosafarbener, mit Nickelnitrat ein apfel- r, flockiger Niederschlag, mit Chlorbaryum und Chlor- m keine Fällung. Chromsaures Kali bewirkt erst nach unden Ausscheidung dunkelgelber, kleiner Prismen. Die inolinbenzcarbonsäure löst sich leicht in Salzsäure, die g giebt mit Platinchlorid lange, verfilzte, dunkelorange-

---

Nicht aber schon bei der Reduction der Nitrosäuren, wie Faust aber bereits Miller widerlegte.

farbene Nadeln des *Platindoppelsalzes*, $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Die Bildung der kleinen Menge ana-Chinolinbenzcarbonsäure erklärt Tortelli durch eine vorangehende Verwandlung eines Theiles der α-Amidophtalsäure in m-Amidobenzoësäure.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner[1]) weisen darauf hin, daſs in der Tortelli'schen Synthese der *m-Chinolinbenzcarbonsäure* ein neuer Beweis für die von Ihnen[2]) aufgestellte Constitutionsformel dieser Säure enthalten sei. Sie theilen ferner mit, daſs sehr kleine Mengen derselben Säure auch bei der Glycerinsynthese der Anachinolinbenzcarbonsäure aus m-Amidobenzoësäure entstehen.

E. Lippmann und F. Fleiſsner[3]) berichteten über die *Synthese* von *Oxychinolincarbonsäuren*. Zur Verwirklichung der Gleichung $C_9H_7NO + CCl_4 + 6KOH = C_9H_5N(OK, COOK) + 4KCl + 4H_2O$, werden 50 g *o-Oxychinolin* (Schmelzpunkt 74 bis 75°) nach Zusatz von wenig Wasser mit 130 g durch Alkohol gereinigtem Aetzkali zu einem Brei angerührt, dann mit Alkohol bis zur vollkommenen Lösung und mit 60 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt, sowie 12 Stunden hindurch am Rückfluſskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich grün, es scheidet sich Chlorkalium ab. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gelöst, Alkohol und Chlorkohlenstoff abdestillirt, dann mit Essigsäure neutralisirt. Die hierdurch als rothbrauner Niederschlag gefällte *Oxychinolincarbonsäure* (20 bis 25 Proc. des Oxychinolins) stellt nach der etwas umständlichen Reinigung ein eigelbes Krystallpulver vor, welches alle Eigenschaften der α-Oxycinchoninsäure von Weidel und Cobenzl[4]) besitzt, jedoch bei 280° schmilzt (statt bei 254 bis 256°). Sie ist daher mit jener Säure *isomer*. Sie ist in siedendem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, auch in siedendem Eisessig nur wenig. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Sie verbindet sich mit Säuren wie mit Basen. Das *salzsaure Salz* ist in Wasser leicht löslich und wird durch Salzsäure in glänzenden Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*, dünne, hellgelbe Nadeln, ist zersetzlich. Das *Silbersalz*,

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 519. — [2]) Dieser JB. S. 896 f. — [3]) Ber. 1886, 2467. — [4]) JB. f. 1881, 972.

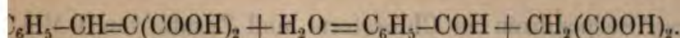
O_3Ag, fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch itrat in licht citrongelben Flocken, die sich bald in opische Nadeln verwandeln. Das *neutrale Baryumsalz* h in Wasser leicht mit lichtgelber Farbe; aus der Lösung rch Aetzbaryt das *basische Baryumsalz*, $C_{10}H_5NO_3Ba$, in verfilzten Nädelchen gefällt. Bei vorsichtiger Destillation die Säure in Kohlensäure und o-Oxychinolin. Durch ung von Kaliumpermanganat auf die siedende, sehr veralkalische Lösung wird sie zu einer *Pyridindicarbonsäure* (nicht zu Tricarbonsäure, wie die α-Oxycinchoninsäure). ihrem basischen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff edene Säure schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren sser bei 234 bis 235° und ist hellgelb gefärbt. Eisenbewirkt anfangs eine blutrothe Färbung, nach 12 Stunden ön krystallinische Fällung eines hellgelben Salzes. Das z fällt gelatinös und wird erst nach einiger Zeit krystal- Hiernach zeigt die Säure am meisten Aehnlichkeit mit er's [1]) Pyridindicarbonsäure.

chnappauf [2]) hat die bei der Oxydation des Durols etersäure neben Durylsäure entstehende *Cumidinsäure* [3]) Gemenge zweier Isomeren erkannt, welche sich durch llisiren ihres Dimethyläthers aus warmem Methyltrennen lassen. Zuerst scheiden sich hierbei grofse des bei 114° schmelzenden Aethers der *β-Cumidinsäure*, er bei 76° schmelzende *α-Aether* aus. Die *β-Cumidin-* $H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[2]}, CO_2H_{[5]})$, ist unlöslich in kaltem, slich in heifsem Wasser, sowie in Petroleumäther, leicht löslich in heifsem Alkohol, aus dem sie in ischen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Sie sublimirt itzen in kleinen Blättchen, ohne zu schmelzen. Das *lz*, $(C_{10}H_8O_4Ba)_2 . 5 H_2O$, derbe, über einander geschobene st in Wasser leicht löslich. Der *Dimethyläther*, $CH_3)_2$, bildet fingerlange, diamantglänzende, flache chmilzt bei 114° und siedet bei etwa 297°. Durch

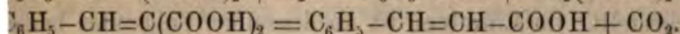
1881, 752; f. 1884, 640. — [2]) Ber. 1886, 2508. — [3]) Jannasch, 638.

Digestor gebracht, überschüssiges 5procent
in einem Drathnetzkörbchen hineingehängt
auf 110⁰, zuletzt noch höher (bis fast 20
Nach Abdestilliren des Aethers wurde mi
verseift, das erhaltene Säuregemenge anhal
erhitzt, hierdurch die entstandene Xylylsä
rückständige Cumidinsäure zunächst in das
den Dimethyläther übergeführt. Die daraus r
säure, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CO_2H_{[4]}, CO_2H_{[6]})$,
Wasser sehr wenig, in kaltem kaum löslic
heifsem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt s
glasglänzenden Prismen, aus Wasser in
Sie schmilzt noch nicht bei 320⁰, aber über
sie in feinen Blättchen sublimirt. Das *Bary*
$.3H_2O$, ist leicht löslich und bildet wohl a
Der *Dimethyläther*, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, krystallis
beim Erkalten in langen, asbestartig verfilz
langsamem Verdunsten in grofsen, dünnen
bei 76⁰. Dieselben beiden Cumidinsäure
Durylsäure durch Oxydation mittelst Ka
schwach alkalischer Lösung erhalten.

Ch. M. Stuart[1]) hat das Verhalten d
und ihrer drei *Mononitroderivate* gegen Wa



$_6H_5-CH=C(COOH)_2 + H_2O = C_6H_5-COH + CH_2(COOH)_2.$



$_6H_5-CH=C(COOH)_2 = C_6H_5-CH=CH-COOH + CO_2.$

er Betrag der ersteren Zersetzung wurde durch Bestimmung alonsäure oder (bei den Nitrosäuren) durch Bestimmung trobenzaldehyds, der der zweiten durch Bestimmung der säure ermittelt und so nachstehendes Resultat erhalten, chem die angeführten Zahlen das Mittel aus zwei bis drei hen darstellen:

00 Thln. der nach-den Säuren wurden zersetzt	durch einstündiges Kochen			durch $^1/_4$stündiges Kochen		
	nach I.	nach II.	im Ganzen	nach I.	nach II.	im Ganzen
alonsäure	85,1	10,7	95,8	58,1	1,3	59,4
benzalmalonsäure .	81,5	13,6	95,1	62,1	3,8	65,9
benzalmalonsäure .	80,9	12,5	93,4	61,9	6,1	68,0
benzalmalonsäure .	24,2	6,2	30,4	8,7	1,2	9,9

verhalten sich also m- und p-Nitrosäure wie die nicht Säure, die o-Säure abweichend. Dieselbe Regel zeigt ch im Verhalten gegen Bromwasserstoff und Brom. *o-Mono-nzalmalonsäure* giebt mit Bromwasserstoff und Brom sationsproducte, welche durch Wasser oder Alkohol nicht t werden. Die anderen drei Säuren geben mit Brom-stoff Additionsproducte, welche durch Wasser in Zimmt-resp. Nitrozimmtsäure, durch Alkohol unter Rückbildung enzalmalonsäure zersetzt werden; mit Brom Additions-te, welche durch Wasser in α-Bromzimmtsäuren, durch n auf 100 bis 130° in Bromwasserstoff und einen unter säureentwickelung schmelzenden Rückstand zersetzt werden. n geben die *Aethyläther* aller drei Nitrosäuren mit Brom-stoff beständige Verbindungen. Die Verbindungen mit Brom-stoff werden durch Uebergießen mit concentrirter Brom-stoffsäure, zwei- bis dreitägiges Verweilen in der Säure, n und Trocknen neben Kalihydrat, die Bromverbindungen

durch Suspendiren in Chloroform und Zusatz von 1 Mol. Brom dargestellt. Im Einzelnen ist an denselben Folgendes bemerkenswerth. *Phenylbromisobernsteinsäure*, $C_6H_5-CHBr-CH(COOH)_2$, aus Benzalmalonsäure und BrH, ist ein weifses, amorphes Pulver. *Phenyldibromisobernsteinsäure*, $C_6H_5-CHBr-CBr(COOH)_2$, aus Benzalmalonsäure und Brom, schmilzt bei 96° unter Bromwasserstoffentwickelung und giebt mit Wasser die bei 131° schmelzende α-Bromzimmtsäure. *Benzalmalonsäure-Aethyläther* bildet im reinen Zustande grofse, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 32°; seine Verbindung mit Bromwasserstoff ist ein Oel. *m-Mononitrophenyldibromisobernsteinsäure* zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von m-Nitro-α-bromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 212°. *m-Mononitrobenzalmalonsäure-Aethyläther* schmilzt bei 73° und verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem bei 88° schmelzenden *m-Mononitrophenylbromisobernsteinsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH(COOC_2H_5)_2$. p-Nitrobenzalmalonsäure wurde mit Brom direct zusammengebracht, da sie in Chloroform unlöslich ist. Die so erhaltene *p-Mononitrophenyldibromisobernsteinsäure* giebt mit Wasser die bei 208° schmelzende *p-Mononitro-α-bromzimmtsäure*, welche von Müller [1]) als β-Säure beschrieben ist. p-Nitrobenzalmalonsäureäther verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem beständigen *p-Mononitrophenyl-β-bromisobernsteinsäureäther*. o-Nitrobenzalmalonsäure giebt mit Bromwasserstoff ein amorphes, gelbes Condensationsproduct, welches in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und bei 227° unter Aufschäumen schmilzt. Ihr Aethyläther verbindet sich mit Bromwasserstoff zu *o-Mononitrophenyl-β-bromisobernsteinsäureäther*, welcher bei 68° schmilzt und ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Stuart findet, dafs die im Obigen enthaltenen Thatsachen zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel sprechen.

E. Mertens [2]) hat gefunden, dafs das Verhalten der *Phtalylessigsäure* gegen Methylamin [3]) für andere *Amine* nicht genau zutrifft. Verfährt man mit *Aethylamin* (in 33 procentiger Lösung)

---

[1]) JB. f. 1882, 942. — [2]) Ber. 1886, 2367. — [3]) Gabriel, JB. f. 1886, 1499.

wie es für Methylamin angegeben ist, so vollzieht sich die
ction unter schwacher, auch durch starke Kühlung nicht zu
indernder Kohlensäureentwickelung; der ausgeschiedene Körper
die Formel $C_{23}H_{24}N_2O_5$ ($2C_{10}H_6O_4 + 2NH_2{-}C_2H_5 = CO_2 + H_2O$
$_{23}H_{24}N_2O_5$) und kann als eine lose Verbindung von Phtal-
nidylessigsäure und Methylenphtaläthimidin (siehe weiter
n) angesehen werden. Derselbe krystallisirt aus lauwarmem
hol oder Aether in schönen Nadeln, schmilzt bei 129° unter
umen, löst sich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform,
erer in Benzol oder Ligroïn und zersetzt sich beim Kochen
Wasser. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Ver-
ıng in Kohlensäure, Wasser und ein nach frischen Mohrrüben
endes, farbloses Oel von der Formel $C_{11}H_{11}NO$, welches nach
r Aehnlichkeit mit Methylenphtalmethimidin [1]) (Flüchtigkeit
Wasserdämpfen, Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether, Chloro-
Benzol, Ligroïn) als *Methylenphtaläthimidin*, $C_6H_4{=}[-C(=CH_2)$
$_2H_5)-CO-]$ aufzufassen ist: $C_{23}H_{24}N_2O_5 = CO_2 + H_2O$
$C_{11}H_{11}NO$. Wird die Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ mit Schwefel-
in derselben Weise behandelt, wie früher [1]) die Methyl-
benzoylessig-o-carbonsäure, so wird die der Phtalmethimidyl-
äure entsprechende *Phtaläthimidylessigsäure*; $C_{12}H_{11}NO_3$
$H_4{=}[-C(=CH-COOH)-N(C_2H_5)-CO-]$, als krystallinischer
rschlag erhalten: $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO + H_2O + C_{12}H_{11}NO_3$.
verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet die Säure gelbe
n, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer
nzol und Ligroïn, bei 180° unter Schäumen schmelzend.
Silbersalz ist ein weifser, flockiger, krystallinischer Nieder-
, das *Baryumsalz* bildet gelbe, glänzende Krystallnadeln.
lamin verhält sich gegen Phtalylessigsäure wie Aethylamin,
es entsteht die homologe Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5$. Sie
grofse, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 103° und
t sich analog der Aethylverbindung; über den Schmelz-
erhitzt, giebt sie ein dem Methylenphtaläthimidin sehr
hes Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine in

---

[1]) Gabriel, a. a. O.

gelben Nadeln krystallisirende Säure. — Gegen *Anilin* verhält sich *Phtalylessigsäure* wieder etwas anders. Die bald beginnende Kohlensäureentwickelung wird zweckmäfsig durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt; beim Stehen bilden sich dann weifse, körnige Krystalle der Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ ($= C_{10}H_6O_4 + C_6H_7N - CO_2$), welche als *Anilid* der *Acetophenon-o-carbonsäure*, $C_6H_4(COCH_3)CO{-}NHC_6H_5$, aufzufassen wäre. Sie krystallisirt aus Benzol in würfelförmigen Krystalllen vom Schmelzpunkt 189 bis 192°, löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol oder Ligroïn, nicht in Wasser und Ammoniak. Beim Erhitzen auf 204 bis 230° giebt sie Wasser und Anilin ab, während *Methylenphtalphenimidin*, $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4{=}[-C(=CH_2)-N(C_6H_5)-CO-]$, zurückbleibt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 100° schmelzenden Säulen, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Wird die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ in der früher beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, so wird durch Wasser ein syrupartiger, dann erstarrender Niederschlag erhalten; aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, besitzt der neue Körper die Formel $C_{15}H_{11}NO$ (also *isomer* mit dem Methylenphtalphenimidin) und den Schmelzpunkt 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroïn. — Lösungen von Phtalylessigsäure in Dimethyl-, Diäthyl-, Diphenyl- und Trimethylamin werden beim Ansäuern unverändert ausgefällt.

C. Liebermann [1]) berichtete über eine Reihe von Untersuchungen, die theils Er selbst, theils Seine Schüler über die *Opiansäure* ausgeführt haben. Wird 1 Mol. Opiansäure, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit einer heifsen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol. essigsaurem Natron vermischt, so scheidet sich *Opianylphenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H(OCH_{3[3]}, OCH_{3[4]}){=}[-CO_{[2]}-N(C_6H_5)-N{=}CH_{[1]}-]$, als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel aus: $C_{10}H_{10}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2O_3 + 2H_2O$. (Die Ausbeute beträgt 90 Proc. der berechneten). Es krystallisirt aus warmem Alkohol

---

[1]) Ber. 1886, 763; siehe auch die folgenden Artikel.

st farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Es ist in ien unlöslich, löst sich dagegen in kalter, rauchender Salz-, aus der es durch Wasser wieder abgeschieden wird; ebenso lt es sich gegen concentrirte Schwefelsäure, die es selbst bei nicht angreift. *Mononitroopiansäure* giebt ebenso behandelt tief gelbrothe Lösung, aus welcher sich prachtvoll carmin- Nadeln vom Schmelzpunkt 184° abscheiden. Diese haben 'ormel $C_{16}H_{15}N_3O_6$, stellen daher das unter Austritt nur s Moleküls Wasser entstandene *Phenylhydrazinderivat der nitroopiansäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)CH(N_2H_3C_6H_5)$, vor. lbe ist noch eine Säure, da es sich in Alkalien, Ammoniak Barytwasser löst und durch Säuren wieder abgeschieden Es läfst sich durch Lösen in Aceton und Fällen mit r reinigen, geht aber beim Umkrystallisiren aus heifsen gsmitteln theilweise, durch Kochen mit Eisessig sowie Auf- in concentrirter Schwefelsäure oder rauchender, kalter Salz- vollständig in *Mononitroopianylphenylhydrazid*, $C_{16}H_{13}N_3O_5$, indem noch 1 Mol. Wasser ausgeschieden wird. Die an- h rothen Lösungen werden dabei gelb und scheiden beim en, beziehungsweise Verdünnen, die neue Verbindung in ben Nadeln vom Schmelzpunkt 173° ab. Sie ist auch in den Alkalien unlöslich, verhält sich gegen Säuren wie lphenylhydrazid und ist auch gegen Phosphorpenta- und lorid bis 160° beständig, besitzt daher mit gleicher Wahr- ichkeit wie jenes die Formel $C_6H(NO_2)_{[6]}OCH_{3[4]}OCH_{3[3]}$ $_{[2]}$–N(C_6H_5)–N=$CH_{[1]}$–]. — C. Liebermann[1]) untersuchte die Einwirkung des *Phenylhydrazins* auf *Azoopiansäure*[2]), lcher Er[3]) wahrscheinlich gemacht und Grüne[4]) voll be- hat, dafs sie *Anhydro-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, CO_2H)$ –NH–], sei. Die Reaction verläuft hier viel weniger glatt. e. der Säure, in 30 bis 40 Thln. Alkohol suspendirt, werden ner Lösung von 7 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und . Natriumacetat in 80 bis 100 Thln. Wasser einige Stunden am

---

er. 1886, 2275. — [2]) Prinz, JB. f. 1883, 1157. — [3]) Dieser JB. S. 1044 f. he weiter unten.

Rückflufskühler gekocht. Die braune Lösung setzt allmählich
etwas Harz verunreinigte Krystalle von *Monoamidohemipinp*
hydrazid, $C_{16}H_{13}N_3O_3$=$C_6H(OCH_3)_2(NH)$=[–CO–N(C_6H_5)–N
ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder auch Benzol
man es in kleinen, honiggelben, glasglänzenden, flächenre
Krystallen, welche nach Fock dem tetragonalen System
gehören. $a : c = 1 : 0{,}5947$. Beobachtet: o = P(111), a =
(100), mitunter $c = 0P$(001). Winkel o:o = 54° 9′. Spaltb
nicht beobachtet. Es schmilzt bei 222° und verhält sich gegen S
wie Opianylphenylhydrazid (S. 1480 f.). *Monoamidoopianp*
hydrazid, $C_{16}H_{15}N_3O_3$=$C_6H(OCH_3)_2(NH_2)$=[–CO–N(C_6H_5)–N=
wird durch Reduction der oben beschriebenen Nitroverbin
mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mittelst Schwefelwasse
und Eindampfen der Lösung als salzsaures Salz in farbl
glänzenden Nadeln erhalten. Ammoniak fällt aus der co
trirten Lösung desselben die freie Base in gelblichen Flo
welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in
Nädelchen übergehen. Dieselben schmelzen unscharf bei
bis 143° und zeigen sich durch Kryställchen von Amidohem
phenylhydrazid verunreinigt, welche durch Einwirkung des
sauerstoffs entstanden sind. — Wird Nitroopianphenylhyd
kurze Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so erleide
eine partielle Verseifung und das entstandene *Kaliumsal*
Normethylnitroopianphenylhydrazids, $C_6H(OCH_3,OK,NO_2)$=[
–N(C_6H_5)–N=CH–], scheidet sich als schön orangefarbene Gal
aus, welche mit Alkohol gewaschen werden kann, während
Salz in Wasser leicht löslich ist. Im trockenen Zustande b
es ein karminrothes Pulver. Die daraus durch Salzsäure
haltene freie Säure wird aus ihrer Lösung in etwas Eisessig d
Alkoholzusatz in glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen
Schmelzpunkt 191° erhalten [1]). Sie ist mit der von Elbel [2])
Normethylnitroopiansäure und Phenylhydrazin erhaltenen Ve

---

[1]) Nitroopiansäure gab, in ähnlicher Weise mit Kali behandelt,
durch Salzsäure in schillernden, gelben Blättchen fällbare Säure,
Analyse auf *Nornitroopiansäure* stimmte. — [2]) Siehe weiter unten.

g identisch. — Wird 1 Mol. *Opiansäure* in 9 Thln. 80 procen-
m Alkohol gelöst, mit etwas über 1 Mol. salzsaurem Hydroxyl-
n zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler gekocht, so scheiden
schon während des Kochens weifse, seidenglänzende Nadeln
die sich bis zum Breiigwerden des Kolbeninhaltes vermehren.
h dem Abkühlen kann durch Kochen der Mutterlauge mit
m weiteren Zusatz von Hydroxylaminsalz ein weiterer Antheil
nnen werden. Das so erhaltene Oxim, $C_{10}H_9NO_4$, entstanden
der Gleichung $C_{10}H_{10}O_5 + NH_2OH = C_{10}H_9NO_4 + 2H_2O$,
ichts anderes als *Hemipinimid*, welches mit gleichen Eigen-
ften durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak gewonnen
en kann. Eine zu erwartende intermediäre *Opianoximsäure*,
$_4(OCH_3)_2(CO_2H)CH{=}NOH$, wurde nicht beobachtet. Das
ipinimid ist dem Phtalimid sehr ähnlich. Es schmilzt bei
bis 230° (Phtalimid nach Liebermann bei 232°), sublimirt
adeln, läfst sich aus kochendem Wasser in langen, äufserst
n Nadeln krystallisirt erhalten und ist in kaltem Wasser
spurenweise, leichter in Alkohol und Eisessig löslich. Die
ngen, namentlich auch die wässerige, fluoresciren schön
(Unterschied von Phtalimid). Durch Erwärmen mit con-
rter Schwefelsäure (die es mit gelber Farbe löst) auf dem
erbade oder Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig wird es
verändert. In kaltem Ammoniak und Sodalösung ist es
ich, von kaltem Barytwasser wird es gelöst, durch Kohlen-
aber wieder gefällt. In kalten Alkalien löst es sich mit
Farbe, welche bald verschwindet, aus der Lösung wird
och nach kurzer Zeit durch Säuren Hemipinimid gefällt;
Erwärmen entsteht unter Ammoniakentwickelung Hemipin-
Hemipinimidkalium, $C_{10}H_8O_4{-}NK$, wird durch Zusammen-
von Hemipinimid mit alkoholischer Kalilauge gewonnen
t in absolutem Alkohol fast unlöslich. Aus einer wässerigen
g wird durch Silberlösung *Hemipinimidsilber*, $C_{10}H_8O_4NAg$,
ifser, ziemlich lichtbeständiger, auch in Alkohol und Aether
cher Niederschlag erhalten. *Hemipinäthylimid*, $C_{10}H_8O_4NC_2H_5$,
ntweder durch Erwärmen von Hemipinimidkalium mit Jod-
auf 150° oder durch Erhitzen von hemipinsaurem Aethyl-

amin gewonnen. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 98°, und ist in Alkohol, Aceton und Benzol äufserst leicht löslich; die wässerige Lösung fluorescirt blau. Das Verhalten des Hemipinimids stimmt am besten zu der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-C(=NH)-]$, analog der Formel für Phtalimid, $C_6H_4=[-CO-O-C(=NH)-]$, welche durch die Bildung des letzteren aus Phtalylchlorid und aus o-Cyanbenzoësäure[1]) wahrscheinlich wird. Ein anderes, mit Hemipinimid isomeres Product, das *Opianoximsäureanhydrid*, $C_{10}H_9NO_4$ (= $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-N=CH-]$?), wird erhalten[2]), wenn Opiansäure und Hydroxylamin in der *Kälte* auf einander reagiren. 6 g Opiansäure und 2,4 g salzsaures Hydroxylamin lösen sich in 18 g 80 procentigen Alkohols unter öfterem Umschütteln allmählich auf. Nach zwei bis drei Stunden beginnt die Abscheidung des neuen Körpers in farblosen Krystallen, bis die ganze Masse breiförmig erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet der Körper lange Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Aceton leicht lösen. Langsam erhitzt schmilzt er bei 114 bis 115°, bei schnellem Erhitzen etwas höher, indem gleichzeitig unter vorübergehender, schön rother Färbung eine plötzliche Wärmeentwickelung eintritt. Die Masse geräth dabei ins Sieden, ein eingetauchtes Thermometer steigt bis auf 260°. Die geschmolzene Masse erstarrt dann sogleich zu Krystallen des isomeren Hemipinimids. Dieselbe Umwandlung erleidet das Opianoximsäureanhydrid beim Kochen mit Alkohol, der eine Spur Salzsäure enthält, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Es ist daher auch als erstes Reactionsproduct zwischen Opiansäure und Hydroxylaminsalz in der Wärme anzusehen. Opianoximsäureanhydrid resultirte auch, als Opiansäureäther, in der Erwartung, Opianoximsäureäther zu erhalten, in der Kälte mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol behandelt wurde. Das Opianoximsäureanhydrid hat nur schwach saure Eigenschaften. Es löst

---

[1]) Sandmeyer, JB. f. 1885, 1474; Tiemann, dieser JB. S. 1095; Müller, daselbst S. 1110. — [2]) Liebermann, Ber. 1886, 2923.

ı in kalten, verdünnten Alkalien und Barytwasser, aber nicht Ammoniak; doch bleibt seine heifse, wässerige Lösung nach n Zusatz von Ammoniak beim Erkalten klar (ohne Ammoniak ht). Die frische, heifse, wässerige Lösung reagirt auf Lakmus ıtral. Die alkalischen Lösungen verändern sich bald und rden beim Ansäuern dann nicht mehr gefällt. Durch längeres chen mit Wasser geht das Anhydrid in *saures hemipinsaures nmonium*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CO_2NH_4 . H_2O$ [1]), über, welches rch Abdampfen in klaren Nadeln, durch langsames Verdunsten Tafeln erhalten wird. Seine wässerige Lösung reagirt sauer. s *Opianoximsäureanhydrid* besitzt an Stelle der oben gegebenen lleicht die zweite mögliche Formel des Hemipinimids, $C_6H_2(OCH_3)_2$ -CO–NH–CO–]. — In der zuerst besprochenen Abhandlung rden sodann noch folgende Abkömmlinge der Opiansäure be- rieben. Kocht man zehn Minuten lang gleiche Gewichte iansäure und Anilin mit dem 10- bis 15 fachen Gewicht Eis- ig, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu weifsen Blättchen *Anilidoopiansäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CONHC_6H_5$ {oder $H_2(OCH_3)_2$=[–CO–O–CH(NHC_6H_5)–]}. Durch Fällung ihrer nzollösung mit Aether gereinigt, schmilzt sie bei 186 bis 187°. ist in kaltem Ammoniak, Sodalösung und sehr verdünntem ali unlöslich, in stärkerer Kalilauge löst sie sich und durch en grofsen Ueberschufs wird ein öliges Kaliumsalz abgeschieden. alkalischen Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit oder n Erwärmen in Anilin und Opiansäure. Verdünnte Salzsäure die Verbindung nicht, stärkere fällt ein gelbliches Salz und es dann unter Spaltung in Anilin und Opiansäure. Zur stellung von *Anilidonitroopiansäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2CO_2H(CH$ C_6H_5), wird eine Lösung von Nitroopiansäure in kochendem essig mit der gleichen Menge Anilin einige Minuten gekocht, ekühlt, durch Wasser gefällt, getrocknet, in Benzol gelöst l durch Ligroïn gefällt. Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmelz-

---

[1]) Das Krystallwasser kann nicht direct bestimmt werden, da es bei noch nicht entweicht, das Salz bei 80 bis 90° aber bereits Ammoniak iert. Mehrere Tage auf 105 bis 110° erhitzt, ist das Salz gröfstentheils Iemipinimid verwandelt. — [2]) Ber. 1886, S. 2284 ff.

punkt 183 bis 184°, krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol in Nadeln und wird durch Kalilauge in ein in letzterer schwer lösliches *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{13}NO_6K$, verwandelt, welches gelbe Blättchen bildet, die bei 105° wasserfrei sind. *Mononitrohemipinsäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, welche Prinz[1]) durch Oxydation von Nitroopiansäure nicht erhalten konnte, wird aus letzterer sehr leicht durch einstündiges Kochen mit 4 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure gewonnen. Sie ist, bei 120° getrocknet, wasserfrei und schmilzt bei 166° (nicht 155°); darüber erhitzt, verliert sie Wasser und hinterläfst eine aus Benzol und Aether in gelblichen Säulen krystallisirende Verbindung (Anhydrid?). *Opiansäureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_9$, wurde durch zweistündiges Erhitzen von Opiansäure im trockenen Luftstrome, sowie durch Erwärmen von Opiansäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhalten. Aus Essigsäure, dann aus heifsem Aceton umkrystallisirt, schmolz es bei 234°. In der Löslichkeit zeigte es Uebereinstimmung mit Wegscheider's[2]) Triopianid. Durch Kochen mit Alkalien oder Lösen in concentrirter Schwefelsäure geht es in Opiansäure über.

C. Liebermann und S. Kleemann[3]) haben zur Lösung der Frage, in wie weit für die *Opiansäure* neben ihrer Auffassung als o-Aldehydocarbonsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CHO$, die als inneres Anhydrid einer Oxysäure, $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OH)-]$, berechtigt sei[4]), die Opiansäure einer Reihe von Reactionen unterworfen. Durch Erhitzen von Opiansäure (1 Thl.) mit wasserfreiem Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thln.) wird (an Stelle der erwarteten Acrylsäure) *Acetylopiansäure* erhalten, welche sich schon während des Erhitzens in blätterigen Krystallen auszuscheiden beginnt. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Der Umstand, dafs sie sich in der Kälte in Alkalien nicht löst, sowie ihr sonstiges Verhalten spricht zu Gunsten der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OC_2H_3O)-]$. Opiansäureäther reagirt unter den-

---

[1]) JB. f. 1883, 1155 f. — [2]) JB. f. 1883, 1159. — [3]) Ber. 1886, 2287. — [4]) Vgl. „Anilidoopiansäure" im vorigen Artikel.

ı Verhältnissen nicht. *Acetylnitroopiansäure* wird auf gleiche us Nitroopiansäure dargestellt und bildet eine gelbe, aus dem Wasser und verdünntem Alkohol krystallisirbare Verng. *Propionylopiansäure*, in analoger Weise dargestellt, schöne, bei 111° schmelzende Nadeln. Die entsprechenden ndungen der sogenannten Azoopiansäure: *Anhydroacethemipinsäure*, $C_{10}H_8(C_2H_3O)NO_5$ (bei 164° unter Zerg schmelzende Nadeln), und *Anhydropropionamidohemipin-* $C_{10}H_8(C_3H_5O)NO_5$ — bei 139° schmelzend —, sind weiter [1]) beschrieben. — Durch Erhitzen von *Opiansäure* (6 Thln.) *Ialonsäure* (3 Thln.) und Eisessig (20 Thln.) während zehn en im Wasserbade, zweckmäfsig unter Zusatz von 3 Thln. macetat, wird zwar eine Säure von der Zusammensetzung suchten Acrylsäurederivates erhalten, welche jedoch nach Eigenschaften als *Mekoninessigsäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO$ $H(CH_2COOH)-]$, aufzufassen ist. Die Reaction verläuft Kohlensäureentwickelung; das Product erstarrt schliefslich linisch und wird aus Wasser umkrystallisirt. Die Mekoninure bildet glänzende, bei 167° schmelzende Nadeln. Sie basisch und verbindet sich nicht mit Brom. Mit der Ammonung giebt Kupfersulfat einen blauen, aus kochendem Wasser lisirenden Niederschlag, *Silbernitrat* einen weifsen Nieder- $C_{12}H_{11}O_6Ag$, Bleiacetat eine weifse, im Ueberschufs sich s lösende, dann sich wieder abscheidende Fällung. Das *nsalz* ist löslich, das *Calciumsalz* scheidet sich alsbald in aus. Die Aether werden aus der Lösung der Säure in treffenden Alkoholen durch Einleiten von Chlorwasserstoff n. Der *Methyläther* wird aus seiner Lösung in Benzol Ligroïn in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° der *Aethyläther* krystallisirt in Blättchen vom Schmelz-32,5°. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Mekoninure in das *Baryumsalz* der zweibasischen *Opianylessigsäure* lelt, welches in glänzenden, gekreuzten Säulchen krystallil bei 120° getrocknet der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO_2-Ba$

---

[1]) iebermann und Grüne, dieser JB. S. 1491.

$-CO_2-CH_2-CH(OH)-]$ entspricht [1]). Das *Silbersalz*, $C_6H_2($
$(CO_2Ag)CH(OH)-CH_2-CO_2Ag$, ist ein weifser, krystalli
Niederschlag. Durch Erhitzen desselben mit Jodmethy
nicht der entsprechende Aether, sondern Mekoninessigsäure
äther erhalten. Die freie Opianylessigsäure ist nicht e
fähig, durch Zersetzung ihrer Salze wird stets Mekoniness
erhalten. *Normekoninessigsäure*, $C_6H_2(OH)_2=[-CO-O-C$
$-CO_2H)-]$, wird durch Kochen von Mekoninessigsäure m
wasserstoffsäure (1,72) und amorphem Phosphor am Ri
kühler gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in langen T
vom Schmelzpunkt 228°. Die nicht zu verdünnte Lösu
Ammonsalzes giebt mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium*
weifsen, krystallinischen, mit *Bleiacetat* einen weifsen
schlag, mit Eisenchlorid schöne Blaufärbung. *Silberlösun*
schon in der Kälte und bei grofser Verdünnung reducir
Baryumsalz, $C_6H_2(OH)(O)=[-CO-O-CH(CH_2-CO_2Ba)-]$, is
und bei 120° wasserfrei. Der *Aethyläther*, $C_6H_2(OH)_2[$
$-CH(CH_2-CO_2C_2H_5)-]$, schmilzt bei 131°. Seine w
Lösung fluorescirt, reducirt Silberlösung (obwohl schwächer
Säure) und giebt mit Barytwasser ein gelbes Baryums
o-Mononitromekoninessigsäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2=[-CO-O-$
$-CO_2H)-]$, wird durch Lösen von Mekoninessigsäure in rau
Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser (nach einigem
erhalten; sie bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose K
vom Schmelzpunkt 176°. Sie reagirt nicht mit essig
Phenylhydrazin (Unterschied von Nitroopiansäure). Die
des Ammonsalzes giebt meist citrongelbe Fällungen: das C
salz fällt in gelben Nadeln, das *Silbersalz* käsig, das
als gelber, das *Kupfersalz* als maigrüner Niederschlag.
baryum giebt keine Fällung. Der *Aethyläther* bildet in

---

[1]) Im Original steht die Formel eines sauren Salzes, die
bestimmung (33,34 bis 33,99 Proc.) entspricht jedoch obiger Formel (
[2]) Dieses Salz, über dessen Darstellung nichts angegeben ist, sche
nach mit dem oben erwähnten „weifsen Niederschlag" nicht i
zu sein (*H. S.*).

Benzol leicht lösliche, in Wasser und Ligroïn unlösliche
ln vom Schmelzpunkt 129°. *o-Mononitromekoninessigsäure* löst
in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim
rmen in schönes Kirschroth übergeht. Wasser scheidet aus
Lösung grüne Flocken eines zur Indigogruppe gehörenden
ers ab; das Spectrum seiner schwefelsauren Lösung zeigt einen
eren Streifen bei *D* und einen schwächeren zwischen *E* und
zusammenfallend mit denen der Tetramethoxyindigdicarbon-
[1]). Aufser durch dieses Verhalten ergiebt sich die o-Stel-
der NO_2-Gruppe zu $-CH-CH_2-COOH$ in der Nitro-
ninessigsäure aus der Bildung eines Hydrocarbostyrils beim
rmen mit Zinn und Salzsäure. Durch Entzinnen mit
felwasserstoff, Verdampfen des Filtrates zur Trockne und
ystallisiren aus Wasser wird das *Dioxymethylhydrocarbo-*
acton, $C_6H(OCH_3)_2(NH)=[-CO-O-CH(CH_2-CO)-]$, in farb-
Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol und Eis-
mäfsig in siedendem Wasser, nicht in Aether und Benzol,
chmilzt bei etwa 256° unter Entwickelung von Kohlensäure.
rytwasser ist es löslich; durch Kochen damit werden glas-
nde Nadeln von *dioxymethyloxyhydrocarbostyrilcarbonsaurem*
m, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2ba)=[-CH(OH)-CH_2-CO-NH-] . 6H_2O$,
en. Säuren fällen daraus wieder das Lacton. Erhitzt man
es mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphor-
orid zwei Stunden auf 165 bis 170°, fällt durch Eiswasser und
llisirt aus warmem Alkohol um, so erhält man Nadeln von
nethyldihydrochlorchinolinlacton, $C_6H(OCH_3)_2(CO-O)=]-CH$
$-CCl=N-]$, welche bei 218° unter Kohlensäureentwickelung
zen. Durch Kochen desselben mit Barytwasser wird *dioxy-*
dihydrooxychlorchinolincarbonsaurer Baryt, $C_9H_4(OCH_3)_2(OH)$
ba)N als krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Salz
n, aus dessen Lösung Säuren die ursprüngliche Verbindung,
ösung ein flockiges *Silbersalz* fällt. Beim Erhitzen von Dioxy-
dihydrochlorchinolinlacton mit Jodwasserstoff in Eisessig

---

[1]) Liebermann, dieser JB. S. 1046.

(circa eine Stunde auf 120°) entstehen mehrere Substanzen. D eine derselben, welche sich in Alkohol schwer löst und dara oder aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 220° un Zersetzung schmilzt, ist der Analyse zufolge *Dioxydihydrochinol lacton*, $C_6H(OH)_2(CO{-}O){=}[{-}CH{-}CH_2{-}CH{=}N{-}]$.

H. Grüne[1]) hat die Untersuchung der sog. *Azoopiansä* welche Liebermann[2]) als *inneres Anhydrid* der *o-Monoami hemipinsäure* angesprochen hat, fortgesetzt. Die Säure schmi wie schon Liebermann fand, bei 200° unter Zersetzung, ni bei 184° (Prinz[3]). Sie wird am besten aus heifsem Alkohol u krystallisirt, da sie sich bei längerem Kochen mit Wasser a mählich zersetzt. Das *Kaliumsalz*, $C_6H(OCH_3)_2{=}[{-}CO{-}NH{-}]CO$ scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge alkoholisc Kalilösung zu der in Alkohol suspendirten Säure als krystalli sches Pulver ab. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8NO_5Ag$, fällt aus d Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat als dicker, weif Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_8NO_5(C_2H_5)$, schmilzt, a heifsem Ligroïn umkrystallisirt, bei 98°, der *Methyläther* bei 1 Beim Kochen von „Azopiansäure" mit überschüssigem Bar wasser entsteht, wie schon Prinz (l. c.) vermuthete, das *Baryums* der *Monoamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2NH_2(CO_2)_2Ba$. Das e sprechende *Natriumsalz*, $C_{10}H_9NO_6Na_2 . 3H_2O$, wird am best aus Alkohol krystallisirt und hierbei in langen, rosettenförm vereinigten Nadeln erhalten. Das *Kupfersalz*, $C_{10}H_9NO_6Cu . 7H_2$ fällt aus dem Natronsalze durch Kupfersulfat als grüner, schl miger Niederschlag, der sich in mehr Kupfersulfat beim E wärmen löst und beim Erkalten in feinen, grünen, zu Stern vereinigten Nädelchen herauskrystallisirt. Es wird bei 100 b 110° unter Wasserverlust braun, an der Luft wieder schn grün. Die freie Amidohemipinsäure konnte nicht in fester Fo erhalten werden, da ihre Lösung sich beim Eindampfen zerset Ihre wässerige Lösung ist gelb mit schön grüner Fluoresc die durch Alkalien und Säuren (aufser Eisessig) verschwind Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fe

[1]) Ber. 1886, 2299. — [2]) Dieser JB. S. 1044 f. — [3]) JB. f. 1883, 1157.

;'sche Lösung beim Erwärmen und giebt mit Bleiacetat einen sen, mit Silbernitrat einen gelblichweifsen, im Ueberschufs chen Niederschlag. Setzt man zu einer gekühlten Lösung amidohemipinsaurem Natron die berechnete Menge Natrium- t und dann Salzsäure, so scheidet sich *salzsaure Diazo- pinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2N_2Cl . H_2O$, in farblosen eln aus, welche durch Wasser sogleich in Salzsäure und *An- odiazohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)=[-N=N-O-CO-]$, etzt werden. Diese ist ein hellgelbes, mikrokrystallinisches, en gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, hes bei 140 bis 150° oder durch Schlag explodirt. In lien, Soda und Säuren löst sie sich leicht. Beim Kochen Wasser entsteht eine Oxysäure, die mit Eisenchlorid blauviolette Färbung giebt, beim Kochen mit Alkohol · Druck Hemipinsäure. *Mononitrohemipinsaures Kalium*, $_7NO_8K_2$, wird durch Lösen von Nitrohemipinsäure in der alenten Menge Kalilauge in tiefgelben, in Wasser und ool leicht löslichen Prismen erhalten. Silbernitrat fällt einer Lösung das entsprechende *Silbersalz*, $C_{10}H_7NO_8Ag_2$, als n Niederschlag. *Mononitrohemipinsäureanhydrid*, $C_6H(OCH_3)_2$ $(CO)_2O$, entsteht durch ein- bis zweistündiges Erhitzen Nitrohemipinsäure auf 160 bis 165° und krystallisirt aus l in derben, hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 145°. Reduction der Nitrohemipinsäure mit Eisenvitriol und oniak oder besser Natronlauge wird die oben beschrie- Amidohemipinsäure erhalten, mit Zinn und Salzsäure da- unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, deren *hydrat*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)NH_2 . HCl$, farblose Nadeln

. Liebermann und H. Grüne[1]) haben endlich die Con- on der sogenannten *Azoopiansäure*[2]) noch dadurch erhärtet, ie die o-Amidohemipinsäure durch Kochen ihres Natrium- mit (2 Thln.) Natriumacetat und (6 Thln.) Essigsäure-

Ber. 1886, 2920. — [2]) Siehe die vorige Abhandlung und diesen JB. f.

anhydrid in die schon von Liebermann und Kleemann[1]) erhaltene *Acetylazopiansäure (Acetyl-o-amidoanhydrohemipinsäure)*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)$=[–CO–N(C_2H_3O)–], überführten. Letztere krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in gelben, sehr stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, welche bei der alkoholisch-wässerigen in 24 Stunden verschwindet, in Folge des Ueberganges in *Acetyl-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2NH(C_2H_3O) . H_2O$. Schneller erfolgt diese Umwandlung durch Einwirkung der Alkalien (schon in der Kälte). Die Acetylgruppe wird auch beim Kochen nicht entfernt[2]), ebenso wenig durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Die *Acetyl-o-amidohemipinsäure*, welche aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, giebt nicht fluorescirende Lösungen. Sie läfst sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Sie schmilzt bei 160 bis 170° unter lebhafter Zersetzung, geht aber bei längerem Erhitzen auf 125°, indem sie Wasser ausscheidet und citronengelb wird, in die sogenannte Azoopiansäure zurück.

K. Elbel[3]) hat die *Normethylopiansäure* einer der vorstehenden analogen Untersuchung unterworfen. *Normethylnitroopiansäure*, $C_6H(NO_{2[6]}, OCH_{3[4]}, OH_{[3]}, CO_2H_{[2]}, CHO_{[1]})$, wird besser als nach Matthiesen und Foster[4]) durch Erhitzen von Nitroopiansäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1,9) oder noch vortheilhafter (mit 80 Proc. Ausbeute) durch längeres Erhitzen mit Nitroopiansäure mit 10 Thln. rauchender Salzsäure am Rückflufskühler unter beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff dargestellt; aus der etwas concentrirten Flüssigkeit krystallisirt sie aus. Schmelzpunkt 203°. Wird ihre gesättigte, wässerige Lösung mit einer Lösung von 3 Thln. Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt, so beginnt die Ausscheidung von Nadeln der *Normethyl-o-anhydroamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, OH, CO_2H)$=[–CO–NH–]. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in seidenglänzenden Nadeln, die bei 174 bis 175° unter Zersetzung

---

[1]) Dieser JB. S. 1486. — [2]) Der Vorgang wurde anfangs unrichtig (als Verlust der Acetylgruppe) gedeutet. — [3]) Ber. 1886, 2306. — [4]) JB. f. 1867, 519.

ıelzen, sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, nicht in ıer und Ligroïn lösen. Die Lösungen in Alkalien färben bei längerem Stehen oder Kochen gelb. Kocht man sie mit ytwasser, so scheiden sich beim Erkalten mattgelbe Blättchen *normethylamidohemipinsaurem Baryum* aus. Durch einstündiges hen der Säure mit Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäure-ydrid (10 Thln.) wird *Normethyldiacetyl-o-anhydroamidohemipin-e*, $C_6H(OCH_3, OC_2H_3O, CO_2H)=[-CO-N(C_2H_3O)-]$, erhalten. e krystallisirt aus Benzol auf Ligroïnzusatz in Nadeln vom ıelzpunkt 205°; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluor-ız, verliert dieselbe jedoch in Folge der Umwandlung in *nethylmonoacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3$, $H_3O, CO_2H)=[-CO-NH-]$. Dieselbe Umwandlung erleidet 'erbindung beim Aufbewahren [1]). Vermischt man eine Lösung Normethylnitroopiansäure in 40 Thln. Wasser von 60° mit wässerigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin Natriumacetat, so färbt sich die Mischung dunkelroth scheidet alsbald *Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin*, $(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H) CH=N-NH-C_6H_5$, als schön rothen ıer ab. Es verwandelt sich leicht in die folgende Verbindung wird daher durch Extrahiren mit kaltem Aceton (wobei ere zurückbleibt) und Fällung mit Wasser gereinigt. So dar-llt bildet es rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°. ıt man es mit Eisessig, so wird durch Zusatz von Wasser Alkohol *Normethylnitroopiazid*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO$ $C_6H_5)-N=CH-]$, in glänzenden, citronengelben, rhombischen chen vom Schmelzpunkt 191° gefällt. Dieses besitzt in Folge OH)-Gruppe schwach saure Natur. Aus seiner alkalischen ng wird durch starke Kalilauge das Kaliumsalz, $C_{15}H_{10}N_3O_5K$, angerothen Flocken ausgeschieden, welche sich sehr leicht Vasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol lösen; die

---

1) Nachdem Liebermann die analoge Zersetzung der Acetyl-o-anhydro-hemipinsäure in anderer Weise erklärt hat (s. den vorigen Artikel), auch obiges Zersetzungsproduct in anderer Weise, nämlich als *Nor-ldiacetyl-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)(OC_2H_3O)(CO_2H)_2NH(C_2H_3O)$, fassen sein (*H. S.*)

wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Chlorbaryum orangerothe Niederschläge. *Normethylamidoopiazid*, $C_6H(NH_2, OCH_3, OH)=[-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$, wird aus der Nitroverbindung durch Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, kurzen Prismen. — Erhitzt man wässerige Lösungen gleicher Moleküle von Normethylnitroopiansäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat mit einander zum Kochen, so beginnt schon während des Siedens *Normethylnitroopianoximsäure*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H)-CH=NOH$, sich auszuscheiden. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, aus welchem sie in glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt, die sich beim Erwärmen bräunen und bei 252° vollständig zersetzen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schwach. Durch Kochen mit Eisessig geht sie in ihr inneres Anhydrid, das *Normethylnitrohemipinimid*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO-O-C(=NH)-]$, über, welches auch direct durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Normethylnitroopiansäure mit etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminsalz erhalten werden kann. Es krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, in hellgelben, strahlig gruppirten Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen. Beide zuletzt beschriebenen Verbindungen lösen sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Wird die Lösung (in Kali) gekocht, bis die hierbei auftretende Ammoniakentwickelung beendigt ist und dann mit Salzsäure angesäuert, so krystallisirt *saures normethylnitrohemipinsaures Kalium*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H, CO_2K)$, in schön scharlachrothen Prismen aus, welche bei öfterem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser ein helles Gelb annehmen. Die ihm entsprechende *Normethylnitrohemipinsäure* erhält man durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit absolutem Alkohol in fast weifsen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung ihres neutralen Ammonsalzes giebt gelbe Niederschläge mit Blei-, Silber- und Baryumsalzen. Dieselbe Säure wird durch Nitriren von *Normethylhemipinsäure* erhalten, woraus sich ergiebt, dafs die Gruppen OCH_3 und OH in ihr dieselbe, in den obigen Formeln zum Aus-

k gebrachte Stellung einnehmen, welche für die Normethyl-ipinsäure durch Wegscheider[1]) nachgewiesen ist.

W. Kelbe und G. Pfeiffer[2]) haben gefunden, dafs das hetische *Isobutyltoluol* bei der Oxydation mit verdünnter etersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gewicht 1,265 und 2 Vol. ser) ebenso, wie das m-Isobutyltoluol der Harzessenz[3]) *Iso-benzoësäure* liefert. Bei der Einwirkung von Aluminium-iid (80 bis 100 g) auf ein Gemisch von Toluol (1250 g) und ıtylbromid (250 g) entstehen gleichzeitig zwei Isomere, das und p-Isobutylbenzol. Dieselben werden nicht getrennt, ern in Gestalt der bei 140 bis 200° übergegangenen Fraction irt, die aus dem Product durch Ausziehen mit Ammoniak Fällen mit Salzsäure erhaltenen Säuren mit Zinn und Salz- erwärmt und mit Wasserdampf destillirt. Die nochmals ı Soda gelösten und nach dem Concentriren der Lösung ı Salzsäure gefällten Säuren wurden durch Umkrystallisiren Petroläther in p- und m-Isobutylbenzoësäure getrennt. *butylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[4]}$, bildet monokline, pathähnliche Krystalle vom Schmelzpunkte 164°. Das *Silber-* $C_{11}H_{13}O_2Ag$, ist ein flockiger Niederschlag. Das *Amid*, aus Chlorid durch Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser ngen, haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkte 171°. *Mono-p-isobutylbenzoësäure*, $C_{11}H_{13}(NO_2)O_2$, krystallisirt aus Wasser ıgen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 161°; ihr *Silbersalz* n weifser Niederschlag, der *Methyläther* flüssig. Durch Er-ı mit verdünnter Salpetersäure auf 170 bis 200° wird die butylbenzoësäure in Terephtalsäure übergeführt. *m-Isobutyl-ësäure*, $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[3]}$, bildet lange, breite Nadeln Schmelzpunkte 127°. Das *Silbersalz* ist in Wasser etwas lös-las *Amid* krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln vom elzpunkte 130°. *Mononitro-m-isobutylbenzoësäure* krystallisirt 'etroläther in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°; ihr *salz* ist in Wasser etwas löslich, der *Methyläther* flüssig. ler Oxydation liefert die m-Isobutylbenzoësäure Isophtal-

---

JB. f. 1882, 927. — [2]) Ber. 1886, 1723. — [3]) Kelbe, JB. f. 1883, 552.

säure. Beide Isobutylbenzoësäuren geben beim Erhitzen m überschüssigem Kalkhydrat im Wasserstoffstrome ein und dassel *Isobutylbenzol* vom Siedepunkte 166°. Die durch Lösen rauchender Schwefelsäure bereitete *Isobutylsulfosäure* gab ein b 137° schmelzendes *Amid* und ein *Kaliumsalz*, $C_6H_4(C_4H_9)SO_3$. H_2O. Von verdünnter Salpetersäure wird es erst bei 180 b 200° oxydirt, wobei Benzoësäure entsteht. Es ist somit nac gewiesen, dafs bei der Oxydation des m- und p-Isobutyltolu entgegen der bekannten Regel die Methylgruppe zuerst oxyd wird.

A. G. Ekstrand [1]) machte zwei weitere Mittheilungen üb Derivate der Naphtoësäuren. Die früher [2]) *Amido-α-napht* genannte Verbindung, welche durch Reduction der bei 21 schmelzenden *Mononitro-α-naphtoësäure* erhalten wurde, wi nun wegen der Analogie ihrer Bildung mit der des Carbostyr als *Naphtostyril* bezeichnet. Aus einer Lösung der eben g nannten Nitronaphtoësäure in einem kalten Gemisch von Schwef säure und rauchender Salpetarsäure setzen sich beim Steh grofse Krystalle von *β-Trinitronaphtalin* [3]), $C_{10}H_5(NO_2)_3$, ab, welc bei 212 bis 213° schmelzen; die Mutterlauge enthält eine se kleine Menge von *Trinitronaphtoësäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$. Di selbe krystallisirt aus warmem Alkohol in grofsen, breiten, me keilförmig zugespitzten Nadeln von brauner Farbe, sehr bitter Geschmack und dem Schmelzpunkte 283°. Wird dieselbe Mon nitro-α-naphtoësäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zw Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, so zeigt sich das Rohr na dem Erkalten mit feinen Nadeln von *Dichlornaphtostyr*

$C_{10}H_4Cl_2\langle{}^{NH}_{CO}$, erfüllt. Der Inhalt wird mit viel Wasser ve

setzt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit Ammoni digerirt, welcher ihm unveränderte Nitronaphtoësäure entzieh sodann mit heifsem Alkohol gewaschen und aus Eisessig u krystallisirt. Das so erhaltene Dichlornaphtostyril bildet gol

---

[1]) Ber. 1886, 1131 und 1982. — [2]) JB. f. 1885, 1538 ff. — [3]) Beilste und Kuhlberg, JB. f. 1873, 388; Aguiar, JB. f. 1872, 419.

›e Nadeln vom Schmelzpunkte 264 bis 265°. Es löst sich bei ɡerem Kochen mit Natronlauge, indem es wahrscheinlich in entsprechende Amidosäure übergeht. Der Verlauf seiner lung, welche mit ähnlichen Reactionen, namentlich dem Veren des Chinons gegen Salzsäure verglichen wird, ist noch t völlig klar. Dasselbe Dichlornaphtostyril wird auch, wiewohl iger rein erhalten, wenn man Naphtostyril mit Wasser überst und Chlor bis zur Sättigung einleitet. Auch bei der Bedlung von Nitro-α-naphtoësäure (selbst in alkoholischer ıng) mit Zinn und Salzsäure (nicht mit Salzsäure allein) wird gechlortes Naphtostyril erhalten, welches wesentlich ein ochlorproduct zu sein scheint ($C_{10}H_5(NO_2)COOH + 2H_2$ $Cl = C_{10}H_5Cl{=}[-NH-CO-] + 3H_2O$), und einen unscharfen nelzpunkt (255 bis 264°) besitzt. — Wird Monobrom-α-naphtoëe vom Schmelzpunkte 246° [1]) (erhalten durch Erhitzen einer ıng von α-Naphtoësäure mit überschüssigem Brom) mit hender Salpetersäure übergossen, so findet eine sehr heftige rirkung statt. Das Product besteht gröſstentheils aus *Mono-mononitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Br(NO_2)COOH$; es wird mit ıoniak erwärmt, die Lösung des ziemlich schwer löslichen, ättern krystallisirenden *Ammoniumsalzes* mit Salzsäure gefällt. Säure krystallisirt aus viel warmem Alkohol in kleinen gelbn Prismen vom Schmelzpunkte 260°. Sie geht bei Behand- mit Ferrosulfat und Ammoniak in eine durch Essigsäure ıre Amidosäure über, die sich beim Kochen mit Alkohol in ıneres Anhydrid, das *Monobromnaphtostyril*, $C_{10}H_5Br{=}[-NH$ $-]$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bräunı Nadeln vom Schmelzpunkte 257°; die Constitution desn entspricht wahrscheinlich der des *Monochlornaphtostyrils* [2]). *ımnaphtostyril*, $C_{10}H_4Br_2(-NH-CO-)$, wird erhalten, indem in Wasser suspendirtes Naphtostyril mit einem groſsen rschuſs von Brom lange auf dem Wasserbade erwärmt. Es ıllisirt aus viel kochendem Alkohol in goldgelben Nadeln

---

Vgl. Hausmann, JB. f. 1876, 610. — [2]) JB. f. 1885, 1542 (daselbst ımido-α-naphtoïd genannt).

vom Schmelzpunkte 268 bis 270°. Zur Darstellung von *Acetonaphtostyril*, $C_{10}H_6(NC_2H_3O-CO)$, erhitzt man Amido-α-naphtoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nadeln werden aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und schmelzen dann bei 125°. *Dibromacetonaphtostyril*, $C_{10}H_4Br_2(NC_2H_3O-CO)$, wurde durch fünfstündiges Kochen von Dibromnaphtostyril mit überschüssigem Acetanhydrid erhalten; die beim Erkalten auskrystallisirten kleinen, gelben Nadeln werden durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und schmelzen dann bei 185°. — Die der Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkte 215° entsprechende Amidosäure läfst sich in verschiedener Weise in *Oxy-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_6(OH)COOH$, überführen. Am besten wird die Amidosäure in der nöthigen Menge schwacher Kalilauge gelöst, mit etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit versetzt und diese Lösung langsam unter Rühren in sehr verdünnte, gut gekühlte Schwefelsäure eingegossen. Beim Erwärmen der so erhaltenen klaren Flüssigkeit scheiden sich unter Stickstoffentwickelung farblose Nädelchen von *Naphtolacton*, $C_{10}H_6=[-O_{[\alpha_1]}-CO_{[\alpha_1]}-]$, aus. Dieses wird längere Zeit mit schwacher Kalilauge erwärmt, wobei es sich löst; aus der Lösung scheidet Salzsäure die Oxysäure ab. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether fast zerfliefslich und hinterbleibt aus letzterem als warzenförmige Aggregate feiner Nädelchen, die bei 169° schmelzen, und zwar, wie es scheint, unter partieller Lactonbildung, da bei abermaligem Erwärmen der Schmelzpunkt gegen 130° liegt. Das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich, es giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Das *Naphtolacton* ist weniger löslich als die Oxysäure; es krystallisirt aus Alkohol in langen, harten Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln, ist auch in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und sublimirbar. Es schmilzt bei 108°. In Alkalien ist es unlöslich. *Monobromnaphtolacton*, $C_{10}H_5Br(O-CO)$, wird aus Naphtolacton erhalten durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Zusatz von überschüssigem Brom und etwas Jod, gelindes Erwärmen, Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, Auskochen mit Alkohol und Krystallisiren des Rückstandes aus heifsem Eisessig. Es bildet kleine weifse, bei 192° schmelzende Nadeln. — Die der

-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 239° entsprechende losäure (Schmelzpunkt 211 bis 212°) giebt, in derselben e diazotirt, wie es oben für die isomere beschrieben wurde, amorphen, braunrothen Körper, $C_{44}H_{29}N_{8}O_{10}$ (?), der sich lkalien mit tiefrother Farbe löst und wohl als ein Azofarb- anzusehen ist. Eine durch Erwärmen vermittelte Lösung Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 239° in rauchender tersäure scheidet (bei nicht zu viel Salpetersäure schon end des Erwärmens) Krystalle von *Dinitro-α-naphtoësäure* vom elzp. 265° aus[1]). Aus der Mutterlauge wird durch Wasser itronaphtalin (Schmelzpunkt 212°) abgeschieden neben einer en *Dinitro-α-napthoësäure* vom Schmelzpunkte 215°, welche durch Sodalösung trennt. Beim Eindampfen scheidet die ösung das Natriumsalz der neuen Dinitrosäure in gelben, enden Schüppchen ab. Die daraus dargestellte Säure ist in ol, Eisessig und warmem Aether leicht löslich, schwerer oder in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser ist sie etwas und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Schuppen. n gewöhnlicher Weise dargestellte *Aethyläther* krystallisirt armem Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird die in stehende Dinitrosäure in *Mononitroamido-α-naphtoësäure*, $(NO_2,NH_2)COOH$, übergeführt, die sich beim Neutralisiren essigsauren Lösung in mikroskopischen Nädelchen aus- et. Die länger bekannte, bei 265° schmelzende Dinitro- itoësäure giebt bei der Behandlung ihrer ammoniakalischen g mit Schwefelwasserstoff eine intensiv blaue Lösung, in r Essigsäure einen tiefblauen Niederschlag erzeugt. Der knete Körper ist amorph, von bräunlichem Metallglanz, sehr löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht und rachtvoll blauer Farbe in Alkalien und kohlensauren en, sowie Ammoniak. Seine Formel ist $C_{11}H_7N_2O_4$ (?), seine ution noch zweifelhaft. Von Zinn und Salzsäure wird er ingegriffen. Die Alkalisalze trocknen zu bronceglänzenden

---

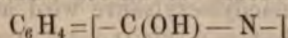
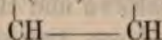
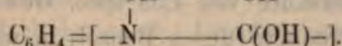
[1]) Ekstrand, JB. f. 1884, 1276.

Lacken ein, die übrigen Salze sind amorphe Niederschläge v blauschwarzer Farbe. — Wird Dinitro-α-naphtoësäure v Schmelzpunkte 265° in Salpeterschwefelsäure gelöst und auf d Wasserbade erhitzt, später in viel Wasser gegossen und entstandene Niederschlag mit wenig Alkohol gekocht, so g eine *Trinitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$, in Lösung, wel aus Alkohol bei langsamer Ausscheidung in harten Na krystallisirt und bei 236° schmilzt. Ihr *Aethyläther*, aus d Silbersalz bereitet, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Büscl vereinigten Nadeln, vom Schmelzpunkte 191°. Neben di Säure bildet sich eine isomere, in Alkohol ziemlich schwer lösli *Trinitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzpunkte 293°. Beson reichlich erhält man dieselbe, indem man die Dinitrosäure einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Säure v specifischen Gewicht 1,42 längere Zeit fast zum Kochen erh worauf sie sich beim Erkalten reichlich ausscheidet. Sie k stallisirt aus Eisessig in kleinen, harten, cubischen Krystal der *Aethyläther* aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schm punkte 150°. — Schliefslich berichtete Ekstrand über ei Versuch zur Nitrirung von *α-Naphtamid*. Durch Erwärmen d selben mit obigem Salpetersäurgemisch und Eingiefsen in Wa wird *Mononitro-α-naphtamid*, $C_{10}H_6(NO_2)CONH_2$, erhalten, welc aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen, fa losen, bei 280° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhit desselben mit rauchender Salzsäure auf 170° wird das o beschriebene Dichlornaphtostyril erhalten, woraus sich ergi dafs das Nitronaphtamid der Nitro-α-naphtoësäure vom Schm punkte 215° entspricht.

A. Reifsert und F. Tiemann[1]) haben gefunden, d *Anilidobrenzweinsäure*, $C_{11}H_{13}NO_4$[2]), einige Zeit wenig über ih Schmelzpunkt erhitzt, zunächst in eine einbasische Sä $C_{11}H_{11}NO_3$, übergeht, welche Sie *Pyranilpyroïnsäure* nennen welche identisch ist mit der von Schiller-Wechsler[3]) aus d bei 98° schmelzenden Condensationsproduct der Anilidobre

[1]) Ber. 1886, 622. — [2]) JB. f. 1885, 1389. — [3]) Daselbst, 1390.

äure erhaltenen Säure. Sie schmilzt bei 165°, ist schwer h in Wasser (etwas leichter in Alkohol und Aether) und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren als weifses, krystallies Pulver gefällt. Sie ist vielleicht ein Chinolinderivat von Formel $C_6H_4=[-CO-CH_2-C(CH_3)CO_2H)-NH-]$ oder $C_6H_4=$ OH)$-CH_2-C(CH_3)(CO_2H)-N-]$. Der bei 98° schmelzende er wird als *Pyranilpyroïnsäureesoanhydrid* bezeichnet. Kocht *Anilin* mit einer wässerigen Lösung von *Dibrombernstein-*, so bilden sich je nach der Dauer des Erhitzens in elnden Mengen neben einander zwei krystallinische Verngen, eine leichter lösliche, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, vom Schmelzpunkte und eine schwerer lösliche, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, vom Schmelzpunkte welche sich also von der erwarteten Dianilidobernsteinum H_2O resp. $2H_2O$ unterscheiden. Unter den Formeln ie zweite Substanz kommt die nachstehende in Betracht:

$$C_6H_4=[-C(OH)-N-]$$
$$CH—CH$$
$$C_6H_4=[-N——C(OH)-].$$

lich der weiteren theoretischen Betrachtungen sei auf die dlung hingewiesen.

. Küsel[1]) hat zur Aufklärung der Constitution der *Anilinsäure* von Böttinger[2]) die bei der Destillation ihrer wasserstoffverbindung mit Kalk entstehende Base genauer sucht und mit *Chinaldin* identisch gefunden. Damit ist -Stellung des Methyls erwiesen. Das Carboxyl mufs dann, e α-β-Methylchinolincarbonsäure durch Friedländer und ing[3]) bekannt ist, die γ-Stellung haben. Es wird hierdurch on Beyer[4]) angenommene Identität Seiner aus Dimethylin durch Oxydation erhaltenen *α-Methylchinolin-γ-carbon-* mit der Aniluvitoninsäure bestätigt.

. A. Bischoff[5]) bemerkt mit Bezugnahme auf die Mitng von Kues und Paal[6]) über *β-Benzoylisobernsteinsäure*,

---

Ber. 1886, 2249. — [2]) JB. f. 1881, 833 f.; f. 1883, 1219. — [3]) JB. f. 310. — [4]) Dieser JB. S. 938. — [5]) Ber. 1886, 95. — [6]) JB. f. 1885, 1546.

dafs Er[1]) diese Säure bereits vor drei Jahren auf demselben Wege dargestellt habe. Er berichtigt hierbei den Schmelzpunkt der Säure zu 180°, der früher angegebene (114°) bezieht sich nicht auf Benzoylisobernsteinsäure, sondern auf *Benzoylpropionsäure*.

O. Widman[2]) hat Seine[3]) Untersuchung über Derivate der *Cumenylacrylsäure* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung der Säure wurden 2 Thle. Cuminol mit 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 8 bis 12 Stunden lang erhitzt. Zum Umkrystallisiren der rohen Säure eignet sich warmes Benzol mehr als Alkohol. Ein in Kalilauge unlöslicher Theil des Reactionsproductes besteht aus dem schon erwähnten[4]) Diacethydrocuminoin. *Cumenylacrylsäuredibromid*, $C_3H_7-C_6H_4-CHBr-CHBr-COOH$, wird aus Cumenylacrylsäure durch Einwirkung von Bromdampf bereitet; es schmilzt bei 190° und scheidet sich aus Benzol, in dem es auch beim Kochen schwer löslich ist, in kleinen, weifsen „Ballen" aus. Die Nitrirung der Cumenylacrylsäure wird am bequemsten nach dem Verfahren von Eichorn und Hess[4]), d. h. mit dem 20fachen Gewichte Salpetersäure von 1,53 spec. Gewicht ausgeführt, die Trennung der Producte durch Benzol, in welchem *p-Mononitrozimmtsäure* selbst beim Kochen fast ganz unlöslich ist (Ausbeute 12 bis 15 Proc.[5]); in Lösung geht *o-Mononitrocumenylacrylsäure* (*o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure*) und die isomere, früher als Cumenylnitroacrylsäure bezeichnete, jetzt als *o-Mononitro-p-propylzimmtsäure* erkannte Verbindung (etwa 3 Proc.). Das *o-Mononitrocumenylacrylsäuredibromid* krystallisirt aus Benzol, worin es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in farblosen, rhomboidalen Tafeln oder gestreiften monoklinen Prismen vom Schmelzpunkte 171°; aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch concentrirte Lauge das *Natriumsalz* in kleinen, schimmernden Nadeln ausgeschieden. Versuche, aus der Säure durch Natronlauge eine o-Nitrocumenylpropiolsäure darzustellen, führten nur zu einem bromhaltigen Zwischenproducte, $C_9H_{10}(NO_2)C_2HBr-COOH$, welches ein schwierig erstarrendes

[1]) JB. f. 1883, 1122. — [2]) Ber. 1886, 255. — [3]) JB. f. 1884, 1287. — [4]) JB. f. 1884, 1062. — [5]) Auf die angewendete Cumenylacrylsäure bezogen.

bei 70 bis 75° wieder schmelzendes Oel bildete, das durch
: Alkalilauge nicht angegriffen, durch warme tiefer zersetzt
le. *o-Monoamidocumenylacrylsäure* wurde aus der Nitrosäure
h Erwärmen mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern
Filtrates mit Essigsäure als feinkrystallinischer Niederschlag
lten; aus Alkohol krystallisirt sie in schönen, glänzenden,
n Prismen vom Schmelzpunkte 165°. Sie verbindet sich mit
säure zu dem *Hydrochlorat*, welches 3 Moleküle H_2O enthält
eins davon über Schwefelsäure verliert. Bei 60° beginnt es,
rwasserstoff abzugeben[1]). Wird die verdünnte wässerige
ng des Salzes vier bis fünf Stunden gelinde gekocht, so
den sich schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten
chen und Nadeln von *Cumostyril*, $(C_3H_7)_{[4]}-C_6H_3=[-CH_{[1]}$
$-C(OH)=N_{[2]}-]$, aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das-
lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkte 168 bis 169°, leicht
h in kochendem Alkohol, schwer in kochendem Wasser,
lich in Salzsäure (auch beim Kochen), löslich in Alkalien
Erwärmen); Aether entzieht es der alkalischen Lösung,
nsäure scheidet es daraus ab. Durch dreistündiges Erhitzen
Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxy-
d auf 130 bis 140° wird es in *α-Monochlorcumochinolin*,
$-C_6H_3=[-CH=CH-CCl=N-]$, übergeführt, das aus dem in
er gegossenen Reactionsproduct durch Destillation mit
rdampf erhalten wird. Es bildet ein schwach rauchähnlich
ndes Oel, schwerer als Wasser, mit Wasserdampf schwer
ig, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den
gen Lösungsmitteln. Aus seinen Lösungen in Mineralsäuren
es durch Wasser wieder gefällt. Platinchlorid bewirkt in
lzsauren Lösung Fällung des *Monochlorcumochinolinchloro-
ats*, $(C_{12}H_{12}NCl.HCl)_2PtCl_4$, das sich aus der heifsen Lösung
Erkalten in schönen, monoklinen Prismen vom Schmelz-
e 138° ausscheidet. Versuche, es in Methoxy- (oder Aeth-
umochinolin, sowie durch Oxydation in eine gechlorte
inbenzcarbonsäure überzuführen, waren erfolglos. Durch

---

[1]) Das Krystallwasser konnte daher nicht direct bestimmt werden.

Erhitzen mit überschüssigem, mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 220 bis 240° wird das α-Chlorcumochinolin in *Cumochinolin*, $C_{12}H_{13}N = (CH_3)_2CH-C_6H_3=[-CH=CH-CH=N-]$, verwandelt. Dieses bildet nach der umständlichen Reinigung ein farbloses, chinolinähnlich riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, von stark basischen Eigenschaften. Das *salzsaure Salz* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit kaum krystallisirbar; das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heifsen, wässerigen Lösung in gelben Nadeln oder mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkte 219 bis 220°. Das *Pikrat*, aus der ätherischen Lösung der Base durch eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure abgeschieden, bildet feine, gelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 205 bis 206°. Das *Chromat* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in tiefrothen, grofsen, schiefwinkeligen Prismen, die bei etwa 92° schmelzen. Das *Jodmethylat* scheidet sich in feinen, gelben Nadeln ab, wenn eine ätherische, mit Jodmethyl versetzte Lösung der Base ruhig stehen bleibt; es schmilzt unter vorheriger Erweichung gegen 200°. — *o-Oxycumenylacrylsäure*, $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(OH)_{[2]}CH_{[1]}=CH-COOH$, wurde aus der Amidosäure mittelst Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bereitet. Sie krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, schiefen Prismen vom Schmelzpunkte 176°.

Derselbe [1]) hat die *Oxydationsproducte* der *o-Mononitrocumenylacrylsäure* untersucht. Durch Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird die Säure zu *o-Mononitrocuminsäure*, $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$, oxydirt. Zum Umkrystallisiren des Rohproductes eignet sich nur Ligroïn oder 50procentige Essigsäure. Aus letzterer krystallisirt die o-Nitrocuminsäure in farblosen, glänzenden Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten. Sie schmilzt bei 99°, ist in Alkohol, Aether und Benzol ungemein leicht, in Ligroïn schwer löslich. Dieselbe Säure kann auch durch Oxydation der o-Nitrocumenylacrylsäure mit Chamäleonlösung in der Kälte hergestellt werden, jedoch darf hierbei die Lösung

---

[1]) Ber. 1886, 269.

schwach alkalisch sein, widrigenfalls sich o-Nitrooxypropyl- oësäure bildet (s. u.); aufserdem entsteht hierbei *o-Mononitro- nol* [1]). *o-Monoamidocuminsäure*, $(CH_3)_2CH-C_6H_3(NH_2)COOH$, durch Behandlung der Nitrosäure mit Ammoniak und Ferro- t und Ansäuern des concentrirten Filtrats mit Essigsäure rystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung kry- sirt in quadratischen oder länglichen Blättern, die bei etwa im Exsiccator getrocknet bei 114 bis 115° schmelzen. Durch tirung u. s. w. wird sie in die bei 93 bis 94° schmelzende *o-Oxy- isäure* [2]) verwandelt, welche mit der von Jacobsen [3]) durch elzen von Carvacrol mit Kali erhaltenen Oxysäure identisch - Wird o-Nitrocumenylacrylsäure, in 20 Thln. Natronlauge spec. Gewicht 1,25 gelöst, mit concentrirter Chamäleon- g versetzt, so wird sie schon in der Kälte zu *o-Mononitro- propylbenzoësäure*, $(CH_3)_2C_{[4]}(OH)-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$, t. Dieselbe krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln, kochendem Wasser in dünnen, keilförmigen, zu Ballen igten Krystallen. Sie schmilzt bei 168°, ist in Aether sehr in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch n mit Salzsäure wird sie nicht verändert, während Oxy- benzoësäure (und deren m-Nitroderivat) hierdurch in Pro- erbindungen verwandelt werden. Durch Behandlung mit ulfat und Ammoniak wird sie in *o-Monoamidooxypropyl- säure* übergeführt, welche aus der mit Essigsäure angesäuerten g durch oftmalige Extraction mit Aether gewonnen wird. ystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 158°. herische Lösung ist farblos, fluorescirt aber stark blau. ird von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht an- n, beim Kochen aber zu *Acetamidooxypropylbenzoësäure*, $H)C_6H_3(NHCOCH_3)COOH$, gelöst. Man dampft wiederholt cohol ein, wäscht den Rückstand mit Benzol und krystallisirt procentiger Essigsäure. Die Verbindung krystallisirt in , rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 174°; sie ist in Alkohol sehr leicht, in warmer Essigsäure ziemlich leicht

---

inhorn u. Hess, JB. f. 1884, 1062. — [2]) Dieser JB. S. 602. — 1878, 809 f.

löslich, in kochendem Benzol so gut wie unlöslich. Durch wied holtes Eindampfen mit Salzsäure geht die o-Amidooxypropylbenz säure in *o-Monoamidopropenylbenzoësäure*, $C_3H_5-C_6H_3(NH_2)CO$(über, welche durch Natriumacetat aus der warmen Lösung ih salzsauren Salzes als gelblichweifser Körper gefällt wird; verdünntem Alkohol krystallisirt sie in musivgoldähnlic Blättchen vom Schmelzpunkte 165°. Aus einer Lösung dersel in überschüssigem kochendem Acetanhydrid krystallisirt b Stehen ein *Acetylderivat* in prismatischen Krystallen vom Schm punkte 122°.

Derselbe[1]) hat das, früher für „*Cumenylnitroacrylsä* gehaltene Nebenproduct der Nitrirung der Cumenylacrylsä näher untersucht. Die Verbindung bildet nach mehrmali Umkrystallisiren aus heifsem Benzol gelbweifse, zu Ballen verein Nadeln vom Schmelzpunkte 122 bis 123°, leicht löslich in Alko und siedendem Benzol, schwer in kaltem. Bei der Oxydat derselben sowohl mit Chamäleonlösung in stark alkalischer in schwach alkalischer Lösung, als auch mit Chromsäure Eisessig wird eine bei circa 153° schmelzende Säure erhal während als Nebenproduct im ersteren Falle o-Nitrooxypro benzoësäure (Schmelzp. 168°; S. 1505), im zweiten und wahrsch lich auch dritten *o-Mononitrocuminsäure* (Schmelzp. 99°) entst Das gemeinsame Oxydationsproduct, welches nach dem U krystallisiren aus verdünntem Alkohol wohl ausgebildete, f farblose rhombische Tafeln vom Schmelzp. 156 bis 157,5° ze kann nur als eine mit der o-Nitrocuminsäure isomere *o-Mo nitro-p-propylbenzoësäure*, $CH_3-CH_2-CH_{2[4]}-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH$ aufgefafst werden[2]) und demnach die bei 122 bis 123° schmelze Säure als *o-Mononitro-p-propylzimmtsäure*. Durch Reduction letzteren mit Ferrosulfat und Ammoniak und Fällen mit Ess säure wird *o-Monoamido-p-propylzimmtsäure*, $(C_3H_7)C_6H_3(NH_2)$($=CH-COOH$, erhalten, welche aus siedendem Alkohol in gelb glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155° krystallisirt. D salzsaure Salz derselben (feine weifse, in Wasser lösliche Nade

[1]) Ber. 1886, 273. — [2]) Einen stricten Nachweis der normalen Prop gruppe vermisse ich (*H. S.*).

d durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einen Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper verwandelt, aus 50procentiger Essigsäure in langen weißen, bei 161 bis ° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wahrschein- (*Normal-)Propylcarbostyril*, isomer mit dem bei 168 bis 169° nelzenden Cumostyril (Isopropylcarbostyril). Widman schließt Vorstehendem, daß der Acrylsäurerest –CH=CH–COOH, 1so wie die Methylgruppe [1]) eine in p-Stellung befindliche ropylgruppe zur Umlagerung in normales Propyl prädisponirt. iglich der theoretischen Betrachtungen über den Mechanismus er Umlagerung ist auf das Original zu verweisen.

Derselbe [2]) hat Seine [3]) Untersuchung der *m-Mononitro-nylacrylsäure*, $C_6H_3[CH(CH_3)_2]_{[4]}NO_{2[6]}COOH_{[1]}$, ausführlicher etheilt. Zur Darstellung derselben werden 4 Thle. m-Nitro-nol (aus Cuminol durch ein Gemisch von Schwefelsäure rauchender Salpetersäure bereitet) mit 5 Thln. Essigsäure-drid und 3 Thln. Natriumacetat 4 Stunden auf 170 bis 175° zt. Außer der genannten Säure wird keine andere Säure ler Reaction gebildet. Sie krystallisirt aus Benzol in durch-gen, länglichen, schiefwinkeligen Tafeln und schmilzt bei In Alkohol und Aether ist sie äußerst leicht, in warmem ol leicht, in kaltem wenig löslich. Die Salze sind meistens schwer löslich, auch das Natriumsalz. Die folgenden sind E. Åberg untersucht. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{12}NO_4K$ 00° getrocknet), bildet durch Erstarren seiner syrupdicken g eine zähe, strahlig-krystallinische Masse. Das *Natriumsalz*, $NO_4Na . 3 H_2O$, krystallisirt aus warmer Lösung in platten, abgeschnittenen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $2(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ba$ O, bildet dünne vierseitige, seidenglänzende Blätter, die ei gewöhnlicher Temperatur in 1900 Thln. Wasser lösen. ird schon im Exsiccator wasserfrei. Das *Calciumsalz*, $_2NO_4)_2Ca . 3 H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen der warmen g als Haut ab. Die *Silber-*, *Blei-* und *Zinksalze* sind , voluminöse Niederschläge, das *Kupfersalz* ist blaugrün.

---

[1]) Dieser JB. S. 601. — [2]) Ber. 1886, 413. — [3]) JB. f. 1884, 1288.

Der *Aethyläther*, aus der Säure mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten, krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 58 bis 59°. *m-Monoamidocumenylacrylsäure* wird aus der Nitrosäure wie die analoge o-Verbindung erhalten und scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure fast vollständig in kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen aus. Aus Aether krystallisirt sie in sechsseitigen Tafeln. Sie schmilzt bei 165°, ist sehr schwer löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, aus dem sie sich äufserst langsam und theilweise verharzt wieder abscheidet. Ihre Salze mit Basen krystallisiren schlecht. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser äufserst löslich, das *Ammoniumsalz* krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern, das *Baryumsalz* scheidet sich aus seiner Lösung als Haut ab. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_3(C_3H_7, C_2H_2COOH)NH_2.HCl$, bildet glasglänzende, flache, zugespitzte Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich schwer lösen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}O_2NH_2.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, scheidet sich in gelben, schwer löslichen Prismen oder platten Nadeln aus. Das *Sulfat*, $(C_{12}H_{13}O_2.NH_2)_2.H_2SO_4.5H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, zu Ballen vereinigten Blättern. *m-Acetamidocumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7, NHCOCH_3, C_2H_2COOH)$, wird durch Zusammenreiben der Amidosäure mit ($^1/_2$ Thl.) Acetanhydrid und Krystallisiren der schnell erhärtenden Masse aus kochendem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 240° erhalten. *Diacetamidocumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7)[N(COCH_3)_2]C_2H_2COOH$, entsteht, wenn die Amidosäure mit überschüssigem Acetanhydrid gekocht wird. Sie scheidet sich sowohl aus der wiederholt mit Alkohol zur Trockne verdampften Reactionsmasse, als beim Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol (worin sie leicht löslich ist), als auch auf Zusatz von Ligroïn zu ihrer Lösung in Benzol als ein Oel ab, das nicht zum Erstarren zu bringen ist; wird aber das Oel in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein fester Körper aus, welcher selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° krystallisirt. *m-Oxycumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7, OH, C_2H_2COOH)$, aus der Amidosäure durch

rsetzung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure erhalten, krystllisirt aus Alkohol in flachen Nadeln oder Blättern vom hmelzpunkte 205 bis 206°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, wohl schwerer als die entsprechende o-Säure, fast unlöslich in isser. *m-Mononitrocumenylacrylsäuredibromid*, $C_6H_3(C_3H_7, NO_2$, Br–CHBr–COOH), aus der festen Nitrosäure durch Einwirkung 1 Brom bereitet, krystallisirt aus Benzol in dünnen, rhomboïdalen feln vom Schmelzpunkte 183 bis 184°; es ist selbst in kochendem nzol ziemlich schwer löslich. *m-Monoamidocumenylpropionsäure*, $I_3(C_3H_7, NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$, wird durch Behandlung einer alischen Lösung der m-Amidocumenylacrylsäure mit Natriumalgam erhalten; die beim Ansäuern mit Essigsäure entstehende ulsion erstarrt bald zu kleinen, prismatischen Krystallen. s Aether krystallisirt die Säure in langen, rechtwinkeligen eln. Sie schmilzt bei 103 bis 104°, ist leicht löslich in Aether, wer in Wasser. Verreibt man sie mit der berechneten Menge igsäureanhydrid, so erstarrt sie zu *m-Acetamidocumenylpropionre*, welche aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen vom melzpunkte 168° krystallisirt. In Alkohol ist dieselbe leicht ich. Die beschriebenen Verbindungen enthalten wahrscheinlich mtlich die Isopropylgruppe.

M. Spica[1]) stellte α- und β-*Naphtoxyessigsäure*, $C_{10}H_7-O-$ $_2-COOH$, nach Analogie der Phenoxyessigsäure, d. h. durch wirkung von α- und β-Naphtol auf Monochloressigsäure in k alkalischer Lösung dar, und zwar die α-Säure bei 100°, β-Säure bei 130°; in beiden Fällen bleibt ein Theil des htols unangegriffen und wird einer wiederholten Behandlung rworfen. Die α-*Säure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol lafsröthlichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190°, wenig löslich Vasser, sehr leicht in Alkohol. Sie ist, besonders im feuchten ande, am Licht etwas veränderlich. Das *Ammoniumsalz* tallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, aus hol in Schüppchen. Es schmilzt bei 119 bis 120° und ist Vasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Das *Kaliumsalz*, $I_9O_3K.H_2O$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 291; Gazz. chim. ital. 16, 437.

erstarrt zu einer aus seidenglänzenden, langen Krystallen bestehenden Masse, die sich am Lichte röthlich färbt. Das *Baryumsalz*, $[(C_{12}H_9O_3)_2Ba]_2 . 9 H_2O$, krystallisirt in farblosen oder blafsröthlichen Nadeln, die gegen 100° zusammensintern. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich (0,974 Thle. in 100 Thln. Wasser von 30°). Das *Magnesiumsalz* bildet voluminöse Blättchen mit 6 ($6^1/_2$?) Molekülen Krystallwasser; 100 Thle. Wasser von 28° lösen 2,455 Thle. Das *Bleisalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Pb . 4^1/_2 (5 ?) H_2O$, wird seiner geringen Löslichkeit wegen am besten durch Fällung erhalten und gleicht dem Baryumsalze. Der *Aethyläther* bildet kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 173 bis 174°, das daraus dargestellte *Amid*, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 155°. — *β-Naphtoxyessigsäure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in triklinen Prismen oder in Schüppchen von Perlmutterglanz, die sich am Licht etwas bläulichgrün färben. Sie schmilzt bei 151 bis 152°, ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet weifse, fettige Schüppchen, die gegen 180° schmelzen; es ist in Alkohol ziemlich, in kaltem Wasser aber so wenig löslich, dafs es aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird. Das *Kaliumsalz* bildet wasserfreie, perlmutterglänzende, fettige Schüppchen, in kaltem Wasser mäfsig löslich (2,25 Thle. in 100 Thln. von 25°). Das *Magnesiumsalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Mg . 3 (3^1/_2 ?) H_2O$, stellt krystallinische, leicht röthliche Krusten dar, schwerer löslich als das der α-Säure (100 Thle. Wasser von 26° lösen 0,620 Thle. wasserfreies Salz). Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Ba . 3 H_2O$, bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen, viel schwerer löslich als das der α-Säure (100 Thle. Wasser von 26° lösen 0,0504 Thle. wasserhaltiges Salz). Aus einer Lösung des Kaliumsalzes wird durch Bleiacetat ein krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, kleine Schüppchen giebt, die ein *basisches Bleisalz* zu sein scheinen. Der *Aethyläther* bildet grofse, durchsichtige Blätter vom Schmelzpunkte 48 bis 49°, das *Amid*, $C_{10}H_7-O-CH_2-CONH_2$, schwer lösliche, längliche Täfelchen vom Schmelzpunkte 147°.

A. Einhorn[1]) machte eine weitere[2]) Mittheilung über das ıctionsproduct zwischen *Chinaldin* und *Chloral*, in welcher die von Miller und Spady[3]) hierüber gemachten und später[4]) tätigten Angaben nun ebenfalls unter Zurücknahme Seiner nen gröfstentheils anerkennt. Für das ursprüngliche Product erwähnten Reaction, zu dessen Gewinnung Er die Anwendung Chlorzink beibehält (20 g Chinaldin gaben mit 21 g Chloral 1 g Chlorzink 23 bis 25 g rohes krystallinisches Condensations-duct), findet Er jetzt auch die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ statt H_8NCl_3 und benennt es *Py-1-(ω-trichlor-α-oxy)-propylchinolin*, $I_6N-CH_2-CH(OH)-CCl_3$. Die Bildung des orangefarbenen ronsalzes aus diesem Körper erhält Einhorn jedoch auf-ıt; um dasselbe zu gewinnen, wurden 10 g der Chlorverbindung 35 g heifsem absolutem Alkohol gelöst, dazu 40 g Wasser eben und der dadurch entstandene Krystallbrei unter Er-men auf dem Wasserbade mit 35 g etwa 23procentiger ronlauge versetzt. Nach der stürmischen Reaction wird die ınrothe Lösung noch 5 bis 10 Minuten lang erwärmt und dann veder eingedampft oder abgekühlt und mit absolutem Alkohol etzt. So werden 2 bis 2,5 g des orangefarbenen Salzes lten. Die Mutterlauge enthält *Chinolylacrylsäure* (Ausbeute s 2 g). Das Natriumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser sehr verdünntem Alkohol in oft mehrere Centimeter langen, natischen Nadeln von der Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na . 3H_2O$. Es bei 110° oder beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erfrei und dabei gelb (an der Luft wird es wieder roth). ntspricht also einer Säure, $C_{12}H_{11}NO_3 = C_9H_6N-CH_2-CH(OH)$)OH, der *Py-1-chinolyl-α-oxypropionsäure*. Mineralsäuren iden daraus aber eine Säure, $C_{12}H_{13}NO_4$, ab, welche aus holhaltigem Wasser in prachtvollen, gelbrothen Krystallen Schmelzpunkte 123 bis 125° krystallisirt[5]). An der Luft

[1]) Ber. 1886, 904. — [2]) JB. f. 1885, 1310. — [3]) Daselbst S. 1551. — [4]) Dieser Aldehyde. — [5]) Die früher beschriebene farblose Säure, $C_{12}H_{11}NO_3$, e nicht wieder erhalten. Einhorn glaubt, dafs sie ein Gemisch der n $C_{12}H_{13}NO_4$ und $C_{12}H_9NO_2$ [doch wohl Py-1-chinolylacrylsäure? (*H. S.*)] sen sei.

liegend verliert sie ihre Farbe und ihren bitteren Geschm. Bei trockener Destillation liefert sie ohne Verkohlung ein brä liches Oel, welches später erstarrt und, nach Behandlung etwas Ammoniak, aus absolutem Alkohol in schönen, farblo dünnen, vierseitigen Blättchen vom Schmelzpunkte 184° kryst sirt. Für die *Py-1-chinolylacrylsäure* bestätigt Einhorn Formel $C_{12}H_9NO_2$ (den Schmelzpunkt findet Er bei 193°), eb für den durch Oxydation daraus erhaltenen *Chinolin-(I α-aldehyd*, $C_{10}H_7NO$, den Schmelzpunkt 70°. Dagegen bes der aus dem orangefarbenen Natriumsalz durch Kalium manganat erhaltene Aldehyd zwar den früher angegebenen Schm punkt 103 bis 104°, aber nicht die Formel $C_{10}H_7NO$, sond $C_{11}H_9NO$, welche auch durch die Analyse einer *Pikrinsä verbindung* (aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Krysta vom Schmelzpunkte 212° erhalten), $C_{17}H_{12}N_4O_8$, bestätigt wu Auch das *Platindoppelsalz* stimmte jetzt zu der For $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$. Dieser Aldehyd wird als *Py- Chinolylacetaldehyd*, $C_9H_6N-CH_2-CHO$, aufgefafst und er ents auch nicht eigentlich durch einen Oxydations-, sondern du einen Spaltungsprocefs: $C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-COOH = C_9H_6 CH_2-CHO + HCOOH$. In der That wird der Aldehyd a beim Kochen der gelbrothen Säure mit Benzol (oder Was erhalten, wobei die anfangs rothe Flüssigkeit allmählich verbl (Die Bildung von Ameisensäure ist wahrscheinlich gemacht.)

A. Claus und M. Erler[1]) haben die Einwirkung des *Br* auf *Diphensäure* untersucht. In der Kälte tritt in keiner W eine Reaction ein, aber beim Erwärmen auf 60° oder darü Wird 1 Mol. Diphensäure mit 2 Mol. Brom (bei kleinerer M bleibt stets ein Theil der Säure unangegriffen) einige Tage 80 bis 100° erwärmt, so bilden sich wesentlich *Monobromdiph säure* und deren *Dibromid*. Letzteres tritt mehr und m zurück zu Gunsten einer *Dibromdiphensäure*, wenn über 1 erhitzt wird, und bei 200° oder höher wird nur ein Gemisch Mono- und Dibromdiphensäure erhalten. Letztere werden

---

1) Ber. 1886, 3149; ausführlich: Erler, Inaug.-Dissert. Freiburg i

m Dibromid durch ihre gröfsere Löslichkeit in Alkohol, von
ander durch die Baryumsalze getrennt. Harzige Beimengungen
s Rohproductes lassen sich durch Chloroform leicht entfernen.
mobromdiphensäure, $C_6H_3BrCOOH-C_6H_4COOH$, krystallisirt aus
fser Essigsäure in kleinen, nadelförmigen Prismen vom Schmelz-
nkte 235 bis 236°. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht
lich, wenig in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff,
t unlöslich in kaltem Wasser und auch nur sehr wenig in
hendem. Sie sublimirt nur schwer und unter beträchtlicher
setzung, das Sublimat scheint aus dem Anhydrid der Säure zu
tehen. Das *neutrale Natriumsalz* ist eine amorphe, glasartige
sse, sehr leicht in Wasser löslich und in Weingeist, aber nicht
absolutem Alkohol. Das *saure Natriumsalz* gleicht in seinem
fsern dem neutralen Salze. Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_7BrO_4Ba$
H_2O, ist in Wasser, auch heifsem, sehr schwer löslich; es bildet
anke, scharf zugespitzte Nadeln, die sich beim Trocknen ver-
n. Das *Silbersalz* ist ein weifses, voluminöses, in Wasser fast
sliches Pulver. Das neutrale *Kupfersalz* ist auch in kochen-
Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Ein-
pfen als unkrystallinisches Pulver aus, das getrocknet äufserst
und locker und von hellgrüner Farbe ist. Der *Diäthyläther*
de mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff als gelbliche, zähe
sigkeit gewonnen, die erst nach längerem ($1^1/_2$jährigem)
en erstarrte und nun bei 65° schmolz. — *Monobromdiphen-
edibromid*, $C_{12}H_7Br(CO_2H)_2.Br_2$, entsteht beim Erhitzen von
obromdiphensäure mit Brom immer nur in sehr geringer
ge, kann aber bei 8 tägigem Erhitzen von Diphensäure mit
ol. Brom auf 100° bis zu 15 Proc. der Diphensäure steigen. Es
tallisirt aus kochendem Alkohol, worin es schwer löslich ist,
rblosen, glänzenden Nadeln, die sich oberhalb 200° bräunen
bei etwa 256° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen
geschlossenen Rohr auf 200° zersetzt es sich in einigen
den vollständig in Dibromdiphensäure, Bromwasserstoff,
ensäure und harzige Substanzen. Es löst sich in den meisten
ngsmitteln schwer, leicht dagegen in Alkalien und kohlen-
n Alkalien. Diese Lösungen werden beim Erwärmen schnell

zersetzt in dibromdiphensaures Salz und Brommetall. In co
centrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sich das Dibrom
beim Erwärmen reichlich, Wasser scheidet es wieder unveränd
ab; aus der salpetersauren Lösung krystallisirt es besond
schön. Das *neutrale Natriumsalz*, $C_{12}H_7Br(CO_2Na)_2Br_2$, wird du
Neutralisiren des Dibromids mit möglichst concentrirter So
lösung bei 50 bis 60° und Verdunsten über Schwefelsäure
seidenglänzenden Blättchen erhalten, die sich auch in Weing
leicht lösen. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Koc
wie oben angegeben. — *Dibromdiphensäure*, $C_{12}H_6Br_2(CO_2H)$
wird bequemer, als auf directem Wege, aus dem Monobro
diphensäuredibromid gewonnen (s. oben). Sie wird am bes
aus Eisessig krystallisirt und so in kleinen glänzenden Nad
erhalten, die bei 245° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist
Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, unbedeutend
Chloroform, Benzol, Aceton und kochendem Wasser, fast gar ni
in kaltem. Sie sublimirt nur sehr schwierig. Die *neutralen* u
sauren Alkalisalze sind sehr löslich und trocknen zu glasig
Massen ein. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_6Br_2(CO_2)_2Ca . 3H_2O$, bil
leicht lösliche, verwitternde Schüppchen, das *Bleisalz* ein weiß
schweres, nur in viel heifsem Wasser lösliches Pulver. D
Baryumsalz ist leicht löslich. Das *Silbersalz* bildet einen weiß
Niederschlag, der in Wasser bedeutend löslicher ist, als das S
der Monobromsäure, aber nicht daraus krystallisirt. Der *Diäth
äther*, mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt, wi
zuerst als butterartige Masse gewonnen, bildet aber nach a
gemessener Reinigung Krystalle vom Schmelzpunkte 105 bis 10
— Beim Destilliren mit Kalihydrat liefern die gebromten Diph
säuren Mono- resp. Dibromdiphenylenketon. Das *Monobro
diphenylenketon*, $C_{12}H_7BrCO$ (höchstens 10 Procent der theo
tischen Menge betragend), stellt nach dem Waschen mit kalt
und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zarte, hellgel
Blättchen vom Schmelzpunkte 122° vor, die sehr leicht in zart

---

[1]) Dieselbe ist jedenfalls verschieden von Ostermayer's Dibromdiph
säure (JB. f. 1884, 665).

gelben, verfilzten Nadeln sublimiren. Es ist in kaltem und sem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, ht in heifsem, in Aether, Benzol, Xylol etc.; mit Zinkstaub illirt liefert es *Fluoren*. *Dibromdiphenylenketon*, $C_{12}H_6Br_2CO$, cht in seiner Löslichkeit der Monoverbindung, krystallisirt Alkohol in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr it in zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln vom Schmelzkte 133°. Beide Ketone riechen nach unreifen Orangen. Diphensäure und ihre Bromderivate besitzen einen äufserst ren Geschmack.

Ch. M. Stuart [1]) erhielt durch sechsstündiges Erhitzen gleicher le *Zimmtaldehyd* und *Malonsäure* mit dem halben Gewicht ssig auf 100° und Waschen des Productes mit Eisessig, ser und Chloroform gelbe Nadeln von *Phenylbutindicarbon*e, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)_2$. Sie schmilzt unter Schäumen 08° und zerfällt, einige Zeit auf 210° erhitzt, in Kohlensäure und *amenylacrylsäure* vom Schmelzpunkte 165°. Durch Kochen Wasser wird sie nicht verändert. — Durch Erhitzen von *ylaldehyd*, Malonsäure und Eisessig auf 100° wurde *Cumarinnsäure*, $C_6H_4=[-CH=C(COOH)-CO-O-]$, erhalten, welche aus endem Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 187° Zersetzung schmilzt. Der trockenen Destillation unterworfen, sie bei 290° ein Destillat von Cumarin, geht aber zuletzt ıalb 360° zum kleinen Theil unzersetzt über. Die Lösung Säure in verdünntem Ammoniak liefert mit Silbernitrat und umchlorid weifse Niederschläge von der Zusammensetzung O_4Ag resp. $(C_{10}H_5O_4)_2Ba$ (bei 130° getrocknet). Die Darng einer zweibasischen Säure gelang nicht.

. Bülow [2]) machte eine Mittheilung über den *Phtalylacetither* [3]). Bei der Darstellung desselben ist es zweckmäfsig, die rialien — Phtalylchlorid und Natracetessigäther — in der Kälte nander wirken zu lassen. Nach mehrtägigem Stehen schüttelt mit Wasser, welches das Chlornatrium und einen rothen

---

Chem. Soc. J. 49, 365. — [2]) Ann. Chem. 236, 184. — [3]) JB. f. 1216.

Körper löst, und krystallisirt den rohen, gelb gefärbten Phtalylacetessigäther aus kochendem Eisessig um, wodurch er in farblosen, derben, schiefwinkeligen Krystallen oder sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Auch aus Alkohol läfst er sich krystallisiren. In den meisten Lösungsmitteln, aufser Wasser, ist der Aether in der Wärme ziemlich löslich. Kalte concentrirte Salpetersäure löst ihn ohne Veränderung, mit concentrirter Schwefelsäure kann er sogar ohne Zersetzung gelinde erwärmt werden; $^1/_2$ Stunde mit letzterer auf 65° erwärmt, wird er jedoch zersetzt unter Bildung von *Phtalylessigsäure*. Dieselbe Zersetzung, welche er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet (Bildung von Phtalsäure), erfährt er auch beim längeren Kochen mit verdünnter Kalilauge, Barytwasser und selbst Wasser allein (der 30 fachen Menge). Das schon beobachtete [1]) *Kaliumsalz*, welches sich aus seiner Lösung in alkoholischem Kali ausscheidet, hat nach Analysen von Koch die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7K_2 (= C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5OH)$; es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Kocht man den Aether mit wässerigem (besser noch alkoholischem) Ammoniak und säuert dann an, so wird *Phtalimid* abgeschieden. In der Kälte entsteht dagegen *Phtalyldiamid*, $C_8H_8N_2O_2$. Letzteres schmilzt bei 219 bis 220° unter Entwickelung von Ammoniak; ist diese beendigt, so schmilzt der Rückstand nunmehr bei 228° (Phtalimid). Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich Phtalylacetessigäther unter starker Erwärmung (die zu mäfsigen ist!) zu einer Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_4 = C_6H_4 = \{-CO-O-C[=C(CO_2C_2H_5) -C(CH_3)=N_2HC_6H_5]-\}$. Dieselbe entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Phtalylacetessigäther mit den berechneten Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem Alkohol in durchsichtigen, derben Tafeln vom Schmelzpunkte 236 bis 238°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leichter in Eisessig, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht

---

[1]) JB. f. 1883, 1216.

ohne Veränderung. Mit Resorcin erhitzt giebt sie nicht ır die dunkelbraune Färbung, welche Phtalylacetessigäther in hierbei zeigt. Als Nebenproduct entsteht bei der Darstellung beschriebenen Verbindung, besonders bei Anwendung stärkerer rme, das von Hötte [1]), Pickel [2]) und Just [3]) erhaltene *Phtalyl-ıylhydrazin*, $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4$=[–CO–O–C(=$N_2H$–$C_6H_5$)–]. — ch Erwärmen mit (15 Thln.) Eisessig und überschüssigem kstaub wird der Phtalylacetessigäther (analog dem Verhalten Phtalylmalonsäureäthers) in *Benzylacetessigäther-o-carbon-re*, $C_{14}H_{16}O_5$ = C_6H_4(COOH)CH_2–CH(CO–CH_3)$CO_2C_2H_5$, über-ıhrt; aus der mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten ıng krystallisirt die Säure nach einigen Tagen in büschel-ıig gruppirten Nadeln aus. Sie schmilzt bei 92°, löst sich ıt in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eis-. Das *Silbersalz* fällt aus dem neutralen Ammoniumsalze :h Silbernitrat als amorpher Niederschlag, der sich in heifsem ser, noch leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aus dünnen Lösungen wird es durch Ligroïn krystallinisch llt und zeigt dann den Schmelzpunkt 120 bis 121°. Die e verwandelt sich beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser *Benzylaceton-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)CH_2$–CH_2–CO–CH_3. e krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelz-kte 114° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ıt löslich. Die wässerige Lösung, mit salzsaurem Phenyl-razin und Natriumacetat versetzt, scheidet ein sehr bald arzendes Oel aus. Versetzt man eine absolut alkoholische ıng der *Benzylacetessigäther-o-carbonsäure* mit der berechneten ge Phenylhydrazin, so scheiden sich bald gelbliche Nadeln *Verbindung* $C_{20}H_{22}N_2O_4$ = $C_6H_4(CO_2H)CH_2$–CH($CO_2C_2H_5$)–H_3)=$N_2HC_6H_5$ aus. Diese schmilzt unter Zersetzung bei 235°, eicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefel-enstoff, schwerer in Benzol. Kalte, concentrirte Schwefelsäure sie mit schön violettrother Farbe. Fehling'sche Lösung wird ırch beim Kochen schwach reducirt. Beim Liegen an der Luft,

[1]) Dieser JB. S. 1081. — [2]) Daselbst S. 1078 f. — [3]) Daselbst S. 1087.

schneller auf dem Wasserbade, geht sie unter Abspaltung von Alkohol in eine neue *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2O_3$ über, welche man noch leichter erhält, indem man eine alkoholische Lösung von Benzylacetessigäther-o-carbonsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt: $C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_5-N_2H_3 = C_{18}H_{16}N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O$. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als feines Krystallpulver aus, das in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig leichter löslich ist. Der aus letzterem krystallisirte Körper schmilzt bei 228 bis 229°.

A. Piutti[1]) hat Seine[2]) Untersuchung über *Phtalylasparaginsäure* ausführlich mitgetheilt. Die Darstellung derselben wird eingehend beschrieben. Die beste Ausbeute (82 Procent der theoretischen) wird bei Anwendung von salzsaurer Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid erhalten. Von Salzen werden noch beschrieben das *Baryumsalz*, $C_{12}H_7NO_6Ba$, das *Silbersalz*, ein käsiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, und das *Bleisalz*, ein pulveriger, schwerer Niederschlag. Leitet man über die Säure (1 Mol.) einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so werden 4 Mol. davon absorbirt; die ziemlich hygroskopische Verbindung verliert etwa 1 Mol. Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom, ein zweites Molekül bei 100°. Bei 150° verliert sie noch 2 Procent an Gewicht und verwandelt sich in eine braune, partiell geschmolzene Masse, aus welcher Aether viel Phtalimid auszieht; der Rückstand liefert, in warmem Wasser gelöst, eine kleine Menge glänzender Prismen, welche bei 205 bis 210° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Alkalien wie ein Amid verhalten. Wird *Phtalylasparaginsäureäther*, ein dickes, farbloses Oel, in alkoholischer Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt, so bildet sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Niederschlag von *Phtalimidammoniak*, $C_6H_7-C_2O_2-N_2H_4$, welches sich bei 219° (ebenso beim Kochen mit Wasser) in Phtalimid und Ammoniak (resp. phtalsaures Ammoniak) zersetzt. Phtalimidammoniak wird auch erhalten durch Sättigen einer alkoholischen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 1. — [2]) JB. f. 1884, 1292.

talimidlösung mit Ammoniak; es krystallisirt in kleinen, glänzen-n Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol, fast nicht in ltem und in Aether. — Gleiche Moleküle Phtalylasparagin-ure und Diphenylamin wirken auf einander unter Bildung von asser und *Diphenylphtalylasparagin*, $(C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(COOH)-C_2O_2=C_6H_4$. Beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalylasparaginsäure t 2 Mol. Diphenylamin bildet sich aufser den beiden bereits chriebenen ein drittes isomeres *Phtalyldiphenylasparagin*; das-be bildet ziemlich glänzende Rhomboëder, welche ein Molekül ystallwasser enthalten und über Schwefelsäure effloresciren. schmilzt bei 193 bis 194°, sein Silbersalz bildet krystallinische usten. Jedes der drei Isomeren dissociirt sich, wenn es is 4 Stunden lang auf 170 bis 180° erhalten wird, und es let sich aus den Spaltungsproducten dann wieder ein Gemisch r drei Isomeren. In diesem Sinne lassen sie sich in einander rführen. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak höherer Temperatur wird 1) das bei 112° schmelzende alyldiphenylasparagin in Phtalimidammoniak und das schon her beschriebene *Diphenylasparagin* (Schmelzpunkt 230°) rgeführt: $(C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(COOH)N=C_2O_2=C_6H_4 + 2NH_3 =$ $I_4=C_2O_2=N_2H_4 + (C_6H_5)_2NCO-C_2H_3(NH_2)-COOH$; 2) das 193 bis 194° schmelzende Isomere zunächst in ein in Alkohol wer lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Ammonsalz, n bei höherer Temperatur (160 bis 180°) in einen krystalli-hen Absatz von Phtalimidammoniak, während die gefärbte fluorescirende Lösung keine bestimmten Producte lieferte; das bei 203 bis 204° schmelzende Isomere in ein Ammon- übergeführt, das sich erst bei (8 Stunden) anhaltendem itzen auf 180° ganz zersetzt und hierbei einerseits Phtalimid-noniak, andererseits einen amorphen Körper liefert, der nach Analyse seines Silbersalzes ein *isomeres Diphenylasparagin* sein scheint. Bei noch höherer Temperatur werden farblose, 310° schmelzende Nadeln erhalten, welche die Reaction eines artids zeigen. Derselbe Körper entsteht auch bei der Ein-kung von Ammoniak oder Diphenylamin auf das Diphenyl-aragin vom Schmelzpunkte 231°. Letzteres liefert beim

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 130 bis 160° neben dem bei 112° schmelzenden Phtalyldiphenylasparagin (aus dem es erhalten war) auch eine beträchtliche Quantität der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkte 193 bis 194°. — Der durch Ammoniak aus dem Producte aus Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin erhaltene Niederschlag enthält aufser dem früher beschriebenen *Phtalyldiphenylaminaspartid*[1]), welches bei 273° schmelzende glänzende Nadeln bildet, noch ein bei 286° schmelzendes *Isomeres*, welches gröfsere, oft zu Zwillingen verwachsene Prismen vorstellt. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander getrennt. Um gröfsere Mengen davon zu erhalten, werden je 5 g einer Mischung von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure und 2 Thln. Diphenylamin 5 Stunden auf 185 bis 190° erhitzt und die erkaltete Masse mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Gemenge der beiden isomeren Aspartide fast ungelöst löst. Sie bilden sich auch (neben Phtalylasparaginsäure) beim Erhitzen der Phtalyldiphenylasparagine auf 180°, und zwar aus jedem einzelnen derselben vorzüglich das bei 273°, aus einem Gemisch aller drei vorwiegend das bei 286° schmelzende Aspartid. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° werden beide in Diphenylamin, Phtalsäure und Asparaginsäure gespalten. Werden die Aspartide mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 4 bis 5 Stunden lang auf 125° erhitzt, so bildet sich neben Phtalimid das *Diphenylaminfumarid* nach der Gleichung $[(C_6H_5)_2N]_2=C=[-CH_2-CH(-N=C_2O_2=C_6H_4)-CO-O-] = [(C_6H_5)_2N]_2=C=[-CH=CH-CO-O-] + C_6H_4=C_2O_2=NH$. Dasselbe bildet flache, glänzende Nadeln (aus Eisessig flache Prismen) vom Schmelzpunkte 276°, verbindet sich mit 1 Mol. Brom und wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Diphenylamin und Fumarsäure (resp. Aepfelsäure) zerlegt. Es bildet sich auch durch anhaltendes Erhitzen der Aspartide allein auf 200°, sowie durch Einwirkung von Diphenylamin auf Fumarsäure oder Aepfelsäure. —

---

[1]) JB. f. 1884, 1293 (daselbst Phtalyldiphenylaminasparagein genannt); Piutti bezeichnet als *Succinide*, *Aspartide* u. s. w. Derivate von
$CH_2-CH_2 \diagdown$, $CH_2-CH_2 \diagdown$
$>O$, $>O$ u. s. w.
$CH_2-CO \diagup$, $CH(NH_2)-CO \diagup$

thylanilin verbindet sich mit Phtalylasparaginsäure zunächst einem Salz, welches dann, auf 150° erhitzt, Wasser verliert l successive *Phtalylmethylphenylasparagin* und *Phtalylmethylnylaspartid* giebt. Das erstere wird aus der von überschüssigem thylanilin durch Salzsäure befreiten und dann pulverisirten sse durch Ammoniak ausgezogen und durch Essigsäure gefällt, jedoch nur in amorphem Zustande erhalten. Das ungelöst liebene und mit Alkohol gewaschene Aspartid krystallisirt kochender Essigsäure in kleinen, glänzenden Nädelchen vom melzpunkte 258 bis 260°; es zerfällt beim Erhitzen in Phtal-l und Methylphenylfumarid. Wird Phtalylasparaginsäure mit hylanilin fünf Stunden auf 240° erhitzt, so besteht das Product entlich aus Phtalimid und *Methylphenylfumarid*, $[(CH_3)C_6H_5N]_2$ -CH=CH-CO-O-], welche durch fractionirte Krystallisation Alkohol von einander getrennt werden. Letzteres bildet nförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 187,5°; mit n in Chloroform verbindet es sich zu einem Dibromid, $I_{18}Br_2N_2O_2$, welches bei 206 bis 207° unter Zersetzung schmilzt, wenig in Aether, leichter in Alkohol löst und daraus in eln oder Blättchen krystallisirt. Durch Erhitzen mit Salz-e auf 170 bis 180° wird es in Methylanilin und Fumarsäure alten. *Methylphenylfumaraminsäure* konnte aus dem Reactions-ucte zwischen *Phtalylasparaginsäure* und *Methylanilin* nicht einem Zustande abgeschieden werden, bildet sich aber aus ıylanilin und *Fumarsäure* oder Aepfelsäure und schmilzt 128°.

W. H. Perkin (jun.) [1]) hat den *o-Xylylendichlordimalonsäure-* [2]) näher untersucht. Durch vierstündiges Erhitzen mit ıolischem Kali auf dem Wasserbade wird derselbe leicht ift unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Kohlen-: $C_6H_4[CH_2-CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2 + 8\,KOH = C_6H_4(CH=CH$ $OK)_2 + 4\,C_2H_5OH + 2\,KCl + 2\,K_2CO_3 + 2\,H_2O$. Die Säure, *o-Phenylendiacrylsäure*, ist farblos, schmilzt noch bei 280°, ist in kleinen Quantitäten unzersetzt sublimirbar,

Ber. 1886, 435. — 2) JB. f. 1884, 555.

sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlen Benzol, Toluol, etwas leichter in Aceton und Wasser. Das S *salz* ist ein amorpher Niederschlag. Bei der Behandlun verdünnter alkalischer Lösung mit Benzol und Kaliumperman nach Einhorns[1]) Methode wird ein aldehydartig riechende erhalten, das bei der Oxydation Phtalsäure liefert (Phtalaldeh Die Säure absorbirt 2 Mol. Brom in Dampfform unter Bil von *o-Phenylendiacrylsäuretetrabromid*, C_6H_4(CHBr–CHBr–CO Dasselbe bildet ein in Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff Chloroform schwer lösliches Pulver; beim Kochen mit W oder Alkohol wird es zum Theil zersetzt unter Abspaltung Bromwasserstoff. Wird *o-Xylylendimalonsäureäther*, welcher mittelst seiner Natriumverbindung[2]) (einer farblosen, äufserst h skopischen Masse) leicht gereinigt werden kann, mit alkoholis Kali einige Stunden gekocht, so wird er unter Kohlens abspaltung in *o-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4(CH_2–CH_2–CO$ übergeführt. Die Säure bildet nach dem Auskochen mit Ch form und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose, m skopische Nadeln vom Schmelzpunkte 160 bis 162°. Sie ent auch durch Reduction der Phenylendiacrylsäure mit Natr amalgam.

C. Nourrisson[3]) erhielt *Anisolphtaloylsäure*, $C_6H_4(CO_2$ $–CO_{[1]}–C_6H_4(OCH_3)_{[4]}$, durch Einwirkung von Aluminiumchl (70 bis 80 g) auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid (5 und Anisol (150 g). Das Aluminiumchlorid wird successive getragen und dann noch $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserb erwärmt. Man giefst die dunkelrothe Masse in Wasser, erwä damit bis zur Umwandlung in ein gelbes Oel, kühlt ab, decan zieht mit Ammoniumcarbonat aus, säuert an und krystall die bei 105° getrocknete Fällung mehrmals aus siedendem To um. Ausbeute höchstens 25 g. Die trockene Säure schmilzt 142 bis 143°, aber schon unter siedendem Wasser, sie ist n destillirbar, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alko

---

[1]) JB. f. 1884, 1038. — [2]) Daselbst 556. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 203; Ber. 1886, 2103.

ıer, Chloroform, Essigsäure, Toluol. Das *Natriumsalz*, $H_{11}O_4Na$, ist sehr löslich, auch in Alkohol, ebenso das *saure iumsalz*, $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{12}O_4$ (das neutrale konnte nicht lten werden); das *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca . 2H_2O$, und *yumsalz*, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba . 4H_2O$, bilden weifse, harte Nadeln, *Silbersalz*, $C_{15}H_{11}O_4Ag$, einen fein krystallinischen Niederıg. Das *Kupfersalz* krystallisirt schwer. Mit Kali geschmolzen illt die Anisolphtaloylsäure in Benzoësäure und p-Oxyoësäure; durch Zink und Salzsäure wird sie in das Lacton, $_4$=[–CH$(C_6H_4OCH_3)$–O–CO–], übergeführt, welches bei bis 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in Chloroform, ;säure und warmem Alkohol löst und aus letzterem in en, glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Zinkstaub und ıoniak entsteht die *Säure* $C_6H_4(CO_2H)CH_2-C_6H_4(OCH_3)$, e Nadeln, die bei 110 bis 111° schmelzen, sich nicht in ıer, aber in Alkohol, Chloroform und Essigsäure lösen. Das *iumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_3Na)_2 . H_2O$, ist äufserst löslich. Durch zen mit Schwefelsäure auf 150° wird die Anisolphtaloylsäure *xyanthrachinon*, durch Erhitzen mit Zinkstaub in *Anthracen* ;eführt, durch Salzsäure bei 150° in Phtalsäure, Phenol und methyl gespalten unter gleichzeitiger Bildung eines amorphen, kalien mit rothvioletter Farbe löslichen Körpers, welcher ein eïn zu sein scheint. Durch Erhitzen mit Phenol und Zinnıd auf 115 bis 120° wird ebenfalls ein phtaleïnartiger Körper ten. *Monobromanisolphtaloylsäure*, $C_{15}H_{11}BrO_4$, wird durch zen von Anisolphtaloylsäure mit Brom und Essigsäure auf im Rohr erhalten. Sie schmilzt bei 194 bis 196°, ist unlöslich asser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure und ıllisirt aus letzterer in kurzen, weifsen Nadeln.

Jeber E. Scacchi's [1]) krystallographische Untersuchung des *ylcumarins* und *Cumarins* ist von A. Cathrein [2]) nach einer en Quelle berichtet worden. Referent berichtigt mehrere r in den Winkelangaben, sowie das Axenverhältnifs des

JB. f. 1885, 1510. — [2]) Zeitschr. Kryst. **11**, 402 aus Rendiconto della ad. di Napoli, Aug. 1884.

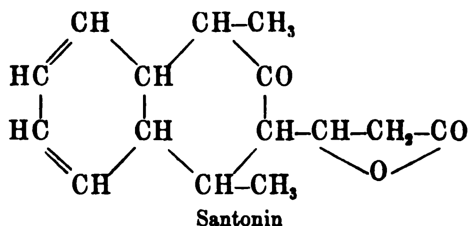
Phenylcumarins (*a* : *b* : *c* = 3,0984 : 1 : 3,0060 statt 3,1054 : : 3,0060).

S. Cannizzaro und G. Fabris[1]) haben gefunden, dafs b der Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung von *Santonin* (1 k in verdünnter Essigsäure (521 vom spec. Gewicht 1,054) neb Sestini's[2]) Photosantonsäure eine isomere *Isophotosantonsäu* sowie deren *Mono-* und *Diacetylverbindung* entstehen. Die Tre nung der neuen Verbindungen von der Photosantonsäure u von einander läfst sich auszüglich nicht wiedergeben, sie beru bezüglich des ersteren Punktes darauf, dafs die neuen Körper kalter Sodalösung fast unlöslich sind. Die *Isophotosantonsäu* $C_{15}H_{22}O_5$, ist in Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in Aeth und leicht in Alkohol, aus welchem sie sich in dicken Krystall des trimetrischen Systems abscheidet. Bei 100° erweicht si verliert Wasser und geht in ein Anhydrid oder *Lacton*, $C_{15}H_{20}O$ über. Sie besitzt ein dem der Photosantonsäure nahezu gleiche aber entgegengesetztes Rotationsvermögen; für 1,2063 g (b 100° getr.) in 50 ccm Alkohol bei 11° wurde gefunden $[\alpha]_D$ = + 124° 17'. In Alkalien und warmen Lösungen der Alkalicarb nate löst sie sich mit orangerother Färbung, in Barythydrat mi gelber Färbung, doch wird letztere Lösung durch Kohlensäur entfärbt und liefert, verdunstet, ein farbloses *Baryumsal* $(C_{15}H_{21}O_5)_2Ba.H_2O$, als amorphes, in Wasser und Alkohol seh leicht lösliches Pulver. Die Säure ist also einbasisch (währen Photosantonsäure zweibasisch ist). Sie giebt keinen Aether. Jod wasserstoffsäure erzeugt daraus eine fast schwarze, harzige Sub stanz, welche im Wasserdampfstrome ein gefärbtes Oel liefer (Photosantonsäure liefert bei gleicher Behandlung Pyrophotosan tonsäure). Die schon von Villavecchia[3]) aufgefundene *Monacety verbindung* $C_{17}H_{22}O_5$ wird auch durch Erhitzen von Isophotosan tonsäure mit Essigsäure und Natriumacetat in durchsichtige Nadeln erhalten; sie schmilzt bei 183°, ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ = + 59° bei einer Lösung von 0,4656 g in 50 ccm Alkohol von 17 und löst sich in Alkalien unter Spaltung. Sie ist in Alkohol un

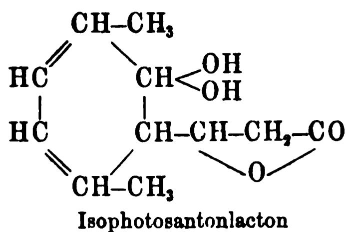
---

[1]) Ber. 1886, 2260. — [2]) JB. f. 1876, 622. — [3]) JB. f. 1885, 1735.

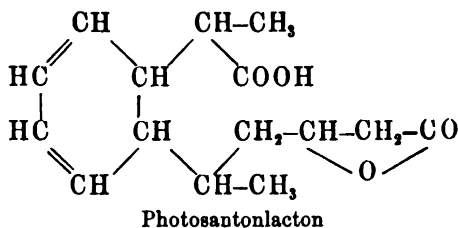
r weit weniger löslich als Isophotosantonsäure. Die *Di-verbindung* entsteht auch in geringer Menge aus dem Mono-t durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. t krystallisirbar, schmilzt bei 163 bis 166°, löst sich sehr in Alkohol, noch weniger in Aether und geht beim Er- mit Alkohol in die Monoverbindung über unter gleich-r Bildung von Essigäther. In der daran gefügten theore-n Betrachtung werden nachstehende Formeln aufgestellt:



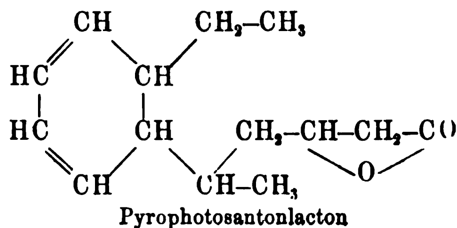
Santonin



Isophotosantonlacton



Photosantonlacton



Pyrophotosantonlacton

L. Gresly[1]) berichtete, aus Veranlassung einer Publicat von K. Elbs[2]) über einige, bereits 1881 bis 1883 angeste Versuche zur *Reduction* der von F. Meier[3]) dargestellten *Ho logen* der *o-Benzoylbenzoësäure*. Dieselben werden durch Z und Salzsäure in Homologe des Benhydrylbenzoësäureanhyd (Phenylphtalids), durch Zinkstaub und Ammoniak in Homol der Benzylbenzoësäure verwandelt, während Natriumamal nur sehr langsam einwirkt, Jodwasserstoffsäure und Phos aber verkohlend wirken. Aus *p-Toluyl-o-benzoësäure (p-To phtaloylsäure)*, $C_6H_4(COC_6H_4CH_3)_{[1]}(COOH)_{[2]}$, welche r Friedel und Crafts dargestellt war, wurde derart einer *p-Tolylphtalid*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_4-CH_3)-O-CO-]$, erhalten, wel in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 129° krystallisirt, wenig in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, nicht in Ammon langsam in warmer Kalilauge löst, andererseits *p-Methyl-o-ben benzoësäure*, $CH_3-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CO_2H$. Bei Darstellung di letzteren (mit Zinkstaub und Ammoniak) entsteht ebenfalls To phtalid als Zwischenproduct, und da dieses in Wasser unlös ist, so darf das Ammoniak nicht zu verdünnt angewendet wer Die Säure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln v Schmelzpunkt 133,5 bis 134°, ist in Alkohol, Eisessig und Be leicht löslich, kaum in Wasser. Das *Ammoniumsalz* bildet kle in Wasser leicht lösliche Nädelchen, das *Baryumsalz* lei lösliche, wasserfreie Blättchen. — *m-Xylolphtaloylsäure* lie ebenso (in alkoholischer Lösung) *m-Xylylphtalid*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]})-O-CO-]$, bei 83,5 bis 84° schm zende Nadeln, die sich in Alkohol, Eisessig und Benzol in Kälte schwer, leichter beim Erwärmen lösen, und *m-Dimet o-benzylbenzoësäure*, $(CH_3)_2-C_6H_3-CH_2-C_6H_4-CO_2H$. Diese k stallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 157 158°. Das *Ammoniumsalz*, seidenglänzende Blättchen, ist Wasser leicht, das *Baryumsalz* nur wenig löslich; letzteres k stallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen mit 1 Mol. Was *Mesitylphtalid*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_2(CH_3)_3)-O-CO-]$, aus *Mesity*

[1]) Ann. Chem. 234, 234. — [2]) Dieser JB.: Chinone (weiter unten) [3]) JB. f. 1882, 980.

aloylsäure[1]) bildet kurze, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 3 bis 164°; *1, 3, 5-Trimethyl-o-benzylbenzoësäure* (aus derselben ure) krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen und schmilzt 221°. *Pseudocumylphtalid*, Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°, l *1, 2, 4-Trimethyl-o-benzylbenzoësäure*, bei 184 bis 186° schmelde Nädelchen werden auf gleiche Art aus *Pseudocumolphtaloylre* erhalten. — Die Phtaloylsäuren liefern beim Erhitzen mit kstaub direct *Anthracen* und dessen Homologe. Aus Toluolaloylsäure wird *β-Methylanthracen* erhalten vom Schmelzpunkt bis 204°, schwer löslich in Alkohol; die in rothen Nadeln stallisirende *Pikrinsäureverbindung* schmilzt bei 93°; aus m-Xylolaloylsäure das *Dimethylanthracen*, $C_6H_4<{CH-_{[1]} \atop CH-_{[2]}}>C_6H_2(CH_3)_{[3]}$ $_{3[5]}$, Blättchen vom Schmelzpunkt 202 bis 203°, die keine rinsäureverbindung geben. Pseudocumolphtaloylsäure liefert *Trimethylanthracen*, $C_6H_4<{CH_{[1]} \atop CH_{[2]}}>C_6H(CH_3)_{[3]}\,CH_{3[4]}\,CH_{3[6]}$, hes in Alkohol löslicher ist als die vorhergehenden und bei schmilzt. — Die Homologen der o-Benzoylbenzoësäure veren sich auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Minuten auf 140 bis 160 bis 180°) wie diese selbst, d. h. sie rn homologe Anthrachinone. Aus Toluolphtaloylsäure wird das bei 175° schmelzende *β-Methylanthrachinon*[2]) erhalten, hes durch Zinkstaub in obiges β-Methylanthracen übergeführt ; aus m-Xylolphtaloylsäure das *Dimethylanthrachinon*, $_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}C_6H_2(CH_3)_{[3]}CH_{3[5]}$ (in Alkohol und Benzol schwer che Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°); aus p-Xylolphtaloyle das *Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}>C_6H_2(CH_3)_{[3]}CH_{3[6]}$ 118° schmelzende Nädelchen); aus Pseudocumolphtaloylsäure *Trimethylanthrachinon*, $C_6H_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}>C_6H(CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, CH_{3[6]})$, orm langer, dünner Nadeln wom Schmelzpunkt 161°. Wird

[1]) Gresly und Meier, JB. f. 1882, 980. — [2]) E. Börnstein, JB. 2, 793; Gresly glaubt, dass auch das Methylanthracen von Weiler D. Fischer in dieselbe Reihe gehöre.

aber letztere Säure mit *rauchender* Schwefelsäure erhitzt, so e steht *Dimethylanthrachinoncarbonsäure*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_2COO$ Nädelchen vom Schmelzpunkt 239 bis 240°, die sich selbst warmem Alkohol und Benzol schwer lösen. — Benzylbenzoësä giebt, mit Schwefelsäure erwärmt, gleichfalls Anthrachinon ebenso verhalten sich ihre Homologen.

C. Gräbe und Ph. Guye[1]) geben zur Darstellung von *phtalyl* folgende Vorschrift. 4 Thle. *Phtalid*, 7 bis 8 T *Phtalsäureanhydrid* und 2 Thle. geschmolzenes und gepulve essigsaures Natron werden 10 Stunden lang in einem Kölbc auf 260 bis 265° erhitzt, die erkaltete Masse zuerst mit heif Wasser, dann mit heifsem Alkohol ausgezogen (welcher Pht und ein zweites in geringer Menge gebildetes Condensatio product löst), das in bräunlichgelben Nadeln zurückbleibe Diphtalyl aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist 55 Proc. theoretischen. *Thiophtalsäureanhydrid* condensirt sich mit Phta viel leichter als Phtalsäureanhydrid; schon bei 100° tritt Schwe wasserstoff auf und bei 216 bis 218° (bei welcher Tempera Phtalsäureanhydrid noch nicht auf Phtalid reagirt) wird reichl Diphtalyl erhalten. Dies spricht dafür, dafs die Bildung Schwefelwasserstoffs eine directe ist und dem Thiophtalsäu anhydrid die Formel $C_6H_4=(-CO-O-CS-)$ zukommt: C_6H_4 $=(-CO-O-CS-) + C_6H_4=(-CO-O-CH_2) = C_6H_4=[-CO-O-C-][$ $-O-CO-]=C_6H_4 + H_2S$. Als Darstellungsmethode eignet s diese Reaction indessen nicht. Zur Gewinnung von *Mononitro phtalyl*, $C_{16}H_7(NO_2)O_4$, werden 2 Thle. Nitrophtalid[2]) mit 3 T Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat sieben bis a Stunden lang auf 230° erwärmt, die Masse mit Wasser und mit kohol extrahirt, welcher jedoch etwas Nitrodiphtalyl löst. Dieses in allen Lösungsmitteln leichter löslich als Diphtalyl, aus warm Eisessig krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die bei 240° du ler werden und bei 270° schmelzen. Es vereinigt sich mit 2 Brom zu einer aus Alkohol krystallisirbaren, gegen 210° zersetzenden Verbindung. Wie vermittelst substituirten Phtal

[1]) Ann. Chem. 233, 241. — [2]) Hönig, JB. f. 1885, 1491.

lassen sich substituirte Diphtalyle auch mittelst substituirter talsäure darstellen. *Oxydiphtalyl*, $C_{16}H_7(OH)O_4$, wurde wie phtalyl vermittelst β-Oxyphtalsäure gewonnen. Es krystalli- t aus Eisessig in röthlichbraunen Nädelchen, welche bei 374° ne zu schmelzen sich zu zersetzen anfangen. *Tetrachlordi- alyl*, $C_{16}H_4Cl_4O_4$, konnte nur aus Tetrachlorphtalid (2 Thle.) l Phtalsäureanhydrid (1 Thl.) (am besten ohne Natriumacetat) ıalten werden, nicht aber mittelst Tetrachlorphtalsäure. Man ält das Gemenge vier Stunden in schwachem Sieden, zieht heifsem Eisessig aus, löst den Rückstand in siedendem Phe- und setzt verdünnten Alkohol zu, wodurch die Verbindung bräunliches Pulver gefällt wird. Der von Gräbe und hmalzigaug [1]) aus Diphtalyllactonsäure durch Ammoniak er- tene Körper $C_{16}H_9NO_3$, welcher als Diphtalyl angesehen den kann, in welchem 1 At. O durch NH ersetzt ist, und ıgemäfs *Diphtalylimid* (*Diphtalimid*) genannt wird, kann eben- s durch Condensation erhalten werden und zwar auf drei en: 1. Aus Phtalsäureanhydrid und *Phtalimidin* durch sieben- achtstündiges Erhitzen mit Natriumacetat auf 220 bis 230°: $I_4O_3 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Hierbei tritt als enproduct Diphtalyl auf. 2. Reiner durch eben solches Er- men von *Phtalimid* (2,5 g) mit Phtalimidin (2,2 g) und Natrium- tat (1,5 g): $C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + NH_3$. Das duct wird mit heissem Wasser und kochendem Alkohol ahirt, sodann aus siedendem Eisessig krystallisirt. 3. Aus *alid* und Phtalimid durch mehrstündiges gelindes Sieden: $I_6O_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Das Diphtalimid et gelbliche Nadeln (die Farbe rührt wohl von einer Ver- einigung her, liefs sich jedoch nicht entfernen), die erst ober- 374° schmelzen; es löst sich leicht in Natronlauge mit gelber be und wird aus dieser Lösung als thonerdeähnlicher Nieder- ag gefällt. Seine Constitutionsformel hängt von der Lösung Frage ab, ob dem Phtalimid die Formel $C_6H_4=[-CO-NH$ $)-]$ oder $C_6H_4=[C(NH)-O-CO-]$ zukommt.

---

[1]) JB. f. 1885, 1647.

J. Messinger[1]) behandelte eine alkalische Lösung von *Benzylidencollidindicarbonsäure*[2]), $C_5N(CH_3)_2(CH{=}CH{-}C_6H_5)(COOH)_2$, mit unterchloriger Säure, welche nach Lauch[3]) aus Chlorkalklösung und Borsäure bereitet wurde, und erhielt hierbei einen mikrokrystallinischen Körper, der durch verdünnte Salzsäure in eine krystallinische Substanz $C_{17}H_{13}NO_4 . 2H_2O$ übergeführt wurde. Er betrachtet den ersteren Körper als ein in der Seitenkette hydroxylirtes Pyridinderivat[4]).

W. Kues und C. Paal[5]) haben das bei der Darstellung der β-Benzoylisobernsteinsäure[6]) sich bildende krystallinische Nebenproduct als einen Diketonsäureäther, den sog. *Diphenacylmalonsäureäther*[7]), $(C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-})_2C(CO_2C_2H_5)_2$, erkannt und erklären dessen Bildung durch eine theilweise Umsetzung des Natriummalonsäureäthers in Dinatriummalonsäureäther und Malonsäureäther und Einwirkung von 2 Mol. Bromacetophenon auf ersteren. Das rohe, von einem Oele durchtränkte Nebenproduct wird zur Entfernung des Oeles mit Alkohol behandelt, dann in heifsem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn in grofsen Krystallen abgeschieden, welche man nochmals aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Der Aether — grofse, wasserhelle, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 119° — ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Er destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Phenylhydrazin reagirt darauf erst in der Wärme und ohne Bildung eines krystallisirten Productes. Hydroxylamin sowie wässerige Alkalien sind ohne Einwirkung. Werden heifse alkoholische Lösungen des Aethers und von Kalihydrat vermischt, so scheidet sich sofort das *Kaliumsalz* der *Diphenacylmalonsäure* in Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Ansäuern der Lösung und Ausziehen mit Aether wird die Diphenacylmalonsäure als bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht lös-

---

[1]) Ber. 1886, 196. — [2]) JB. f. 1885, 1352. — [3]) JB. f. 1885, 581. — [4]) Vgl. Erlenmeyer und Rosenhek, daselbst 990. — [5]) Ber. 1886, 3144. — [6]) JB. f. 1885, 1546. — [7]) Städel giebt der Gruppe $C_6H_5COCH_2$ den Namen „Phenacyl" (JB. f. 1883, 982).

ch, schwer in Wasser, nicht in Benzol und Ligroïn. Aus isessig krystallisirt sie beim Verdunsten in fast farblosen, grofsen rismen. Sie schmilzt bei 134° unter Zerfall in Kohlensäure ıd Diphenacylessigsäure. Das *Silbersalz* ist ein weifser, in ɛifsem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Säure verndet sich mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung von *Diphenylessigsäure*, $(C_6H_5COCH_2)_2CH-COOH$, wird Diphenacylmalonure so lange geschmolzen, als noch Kohlensäure entweicht, die asartig erstarrende Masse in siedendem Benzol gelöst und mit was heifsem Ligroïn versetzt. So wird sie in büschelförmig vernigten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133° halten, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benl leicht lösen. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{15}O_4Na$, krystallisirt aus solutem Alkohol in glänzenden Nadeln. Es wird, ebenso wie s Kaliumsalz, aus seiner wässerigen Lösung durch überıüssiges Alkali in öligen Tröpfchen gefällt, die sich bald in ne Nadeln verwandeln. Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich phenacylessigsäure zu einem Körper $C_{30}H_{26}N_4O$ (= $C_{18}H_{16}O_4$ $2C_6H_5N_2H_3 - 3H_2O$), welcher aus absolutem Alkohol in weifsen, gelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 166° kryllisirt. Bezüglich seiner (wahrscheinlichen) Constitutionsformel rgl. die Abhandlung.

A. Vesterberg[1]) machte eine weitere[2]) Mittheilung über *Pimarsäuren*, insbesondere über die *Dextropimarsäure*, von lcher man etwa 1½ bis 2 Proc. des Harzes gewinnt. Dieselbe auch in heifsem Petroleumäther ziemlich schwer löslich. ıarakteristisch für sie ist, dafs ihre ätherische Lösung beim ıütteln mit einem Tropfen Ammoniak feine Nadeln des Ammomsalzes abscheidet. Die durch freiwilliges Verdunsten einer erischen Lösung erhaltenen Krystalle der Säure gehören nach C. Brögger wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. $b : c = 0{,}70564 : 1 : 1{,}89365$. Beobachtete Formen: $c = 0P$ 1); $a = \infty\bar{P}\infty$ (100); $m = \infty P$ (110); $d = \breve{P}\infty$ (011); $= \bar{P}\infty$ (101). Winkel $m : a = 35^0\,12{,}5'$; $d : d = 55^0\,42'$. Die

[1]) Ber. 1886, 2167. — [2]) JB. f. 1885, 1563.

Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und linealartig ausgezogen nach der *a*-Axe. Ebene der optischen Axen parallel *a*, die spitze Bisectrix parallel der *c*-Axe. Axenwinkel in Luft $2E = 76^{0}48'$ (Li); $76^{0}36'$ (Tl). Dispersion also sehr klein; positiv. Das *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{29}O_2K$, scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in äufserst feinen, biegsamen Nadeln aus, wodurch die ganze Masse seifenartig wird. Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{29}O_2Na$, krystallisirt aus 80 procentigem Weingeist in feinen Nadeln, die $5H_2O$ enthalten. Denselben Wassergehalt besitzen wahrscheinlich die aus Wasser erhaltenen perlglänzenden Blättchen. Die Lösung wird durch Natronlauge, sowie Chlornatrium gefällt und durch viel Wasser zersetzt, ähnelt also der Seife. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus einer, unter Alkoholzusatz hergestellten Lösung der Säure in heifsem wässerigem Ammoniak beim Erkalten in langen, feinen Nadeln aus. Es ist sehr unbeständig, verliert an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Das *Silbersalz* fällt aus einer 2 procentigen Lösung des Natriumsalzes in 70 procentigem Weingeist durch eine gleiche Lösung von Silbernitrat als voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich bald in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl verwandelt. Die folgenden Salze werden analog dem Silbersalz vermittelst der entsprechenden Acetate dargestellt. Das *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba \cdot 9H_2O$, zeigt feine, biegsame Nadeln, ebenso das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca \cdot H_2O$. Das *Bleisalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$, bildet kleine Nadeln[1]). Die Alkalisalze lösen sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem, die übrigen Salze lösen sich in Wasser nicht, in Alkohol wenig oder gar nicht. In Aether sind alle so gut wie unlöslich. Der *Aethyläther*, $C_{20}H_{29}O_2(C_2H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 52°[1]). Er wird durch eintägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° nicht verändert, auch nicht durch einige Minuten währendes Kochen mit alkoholischem Kali. Der wie der Aethyläther gewonnene *Methyläther*, $C_{20}H_{29}O_2(CH_3)$, gleicht jenem und

---

[1]) Hiernach ist die frühere Angabe zu berichtigen.

hmilzt bei 69°. Das *Chlorid*, $C_{20}H_{29}OCl$, wird durch Zusatz von ıosphorchlorid (1 Mol.) zu der in Schwefelkohlenstoff gelösten ure, Abdestilliren des letzteren nach vollendeter Gasentwicke- ng, Abkühlen des Rückstandes und Abpressen des Auskrystalli- ten als eine, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse wonnen, die bei 64 bis 66° schmilzt und in den üblichen dien sehr leicht löslich ist. Die *Dextropimarsäure* kann im cuum fast unverändert destillirt werden. Verdünnte Mineral- ıren wirken in alkoholischer Lösung nicht merklich auf sie ı, dagegen wird sie durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung t Chlorwasserstoff ohne Kühlung (beim Abkühlen scheidet sich l unveränderte Säure aus) in eine *isomere* Modification (*Syl- ısäure*?) übergeführt, welche in allen gewöhnlichen Lösungs- tteln leicht löslich ist, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, scharf (bei 135 bis 150°) schmilzt und ein amorphes Natrium- z, ein krystallisirbares Ammonium- und Bleisalz giebt. Bei Behandlung mit Natriumamalgam nimmt Dextropimarsäure alkoholischer Lösung) keinen Wasserstoff auf, durch Erhitzen Jodwasserstoffsäure (1,96) und amorphem Phosphor wurde in ein *Kolofendihydrür*, $C_{20}H_{34}$, verwandelt. Dasselbe ist zäh- ssig, erstarrt nicht bei Abkühlung, destillirt größtenteils bei) bis 330° (uncorr.) und wird von kochender Salpetersäure 5) kaum angegriffen [1]).

Nach L. Gresly [2]) reagirt *Benzol* bei Gegenwart von Alu- iumchlorid auf *Phtalide* ebenso wie auf Phtalsäureanhydrid. hierbei aus letzterer o-Benzoylbenzoësäure entsteht, so aus *nylphtalid* (Benzhydrylbenzoësäureanhydrid), $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)$ $-CO-]$, *Triphenylmethancarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)_2, -COOH]$, che identisch ist mit der von Baeyer [3]) aus Phtalophenon er- tenen (Schmelzpunkt 155 bis 157°). Ebenso wird aus p-Tolyl- alid *p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_5, C_6H_4$ $H_3), -COOH]$, erhalten, welche bei 154 bis 155° schmelzende leln bildet. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba]_2 . 5H_2O$ (aus ohol), ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

---

[1]) Vgl. Liebermann, JB. f. 1884, 1451; Haller, JB. f. 1885, 1562. — nn. Chem. 234, 241. — [3]) JB. f. 1879, 537 f.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Die Abhandlung von A. Monari[1]), die Darstellung neuer *Sulfosäuren* durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf gechlorte und gebromte Derivate von *Kohlenwasserstoffen der Fettreihe* betreffend, ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen.

H. Bassett[3]) hat eine neue Methode zur Darstellung von *Trichlormethylsulfochlorid* mitgetheilt. 100 g feingepulvertes chlorsaures Kali werden in einer Flasche mit einer Mischung von 200 ccm roher Salzsäure und 400 ccm Wasser übergossen, 50 ccm *Schwefelkohlenstoff* zugefügt und die Flasche im Freien in das Licht gestellt. Die Reaction beginnt nach einiger Zeit von selbst, die Flüssigkeit färbt sich gelb und es steigen Gasblasen vom Schwefelkohlenstoff auf. Wird die Reaction zu heftig, so mufs gekühlt werden. Ist das chlorsaure Kali ganz in der gelben Flüssigkeit gelöst, der Schwefelkohlenstoff vollständig in ein weifses Pulver, das Trichlormethansulfonchlorid, umgewandelt, so ist die Reaction beendet, was 3 bis 14 Tage in Anspruch nimmt. Das *Trichlormethansulfochlorid* wird von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist rein weifs, es hinterläfst beim Sublimiren fast keinen Rückstand.

A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie[4]) haben die Einwirkung von Salpetersäure auf die *Methyl-* und *Aethylamide* der *Aethylsulfosäure* studirt. Dieselben wurden dargestellt durch Oxydation von *Aethyldisulfid* mit Salpetersäure von 50 Proc. unter anfänglicher Abkühlung, Umwandlung in das Chlorid und Behandlung desselben in ätherischer Lösung mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von *Methyl-* resp. *Aethylamin* unter starker Abkühlung. Nach 24stündiger Einwirkung wird schnell filtrirt und mit Aether extrahirt. Sämmtliche vier Amide sind farblose Flüssigkeiten von schwachem Geruch, die selbst in einer Kälte-

---

[1]) JB. f. 1885, 1564 ff. — [2]) Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — [3]) Chem. News 54, 79. — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 274.

schung nicht fest werden. *Aethylsulfonmethylamid*, C_2H_5–SO_2 N(CH_3)H, siedet bei 276° C. und hat bei 15° C. das spec. wicht 1,216. *Aethylsulfondimethylamid*, C_2H_5–SO_2–N(CH_3)$_2$, det bei 240° C. und hat das spec. Gewicht 1,146 bei 15° C. *thylsulfonäthylamid*, C_2H_5–SO_2–N(C_2H_5)H, siedet bei 272 bis 3° C. und hat ein spec. Gewicht von 1,154 bei 15° C. *Aethylfondiäthylamid*, C_2H_5–SO_2–N(C_2H_5)$_2$, siedet bei 254° C. und t bei 15° C. ein spec. Gewicht von 1,08. Die Oxydation dieser ide wurde derart vollzogen, dafs sie in das fünffache Gewicht Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 eingetropft, und die sung in das fünffache Volum Wasser gegossen wurde. Die petersäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und die ssigkeit dann mit Aether extrahirt. Aethylsulfonmethylamid er- auf diese Weise *Aethylsulfonmethylnitramid*, C_2H_5–SO_2N(CH_3)NO_2, e farblose, bei 11° C. fest werdende Flüssigkeit, die nicht un- setzt destillirt, in kaltem Wasser sich schwer, in heifsem sser leichter löst, mit Wasserdämpfen ohne merkliche Zer- ung destillirbar ist. Die Oxydation von Aethylsulfondimethyl- d ergab eine relativ grofse Menge von *Mononitrodimethylamin*. hylsulfonäthylamid und Aethylsulfondiäthylamid ergaben beide der Oxydation mit Salpetersäure *Aethylsulfonäthylnitramid*, I_5–SO_2–N(C_2H_5)NO_2, welches bei 15 bis 16° C. fest wird, bei bis 20° C. schmilzt, in kaltem Wasser wenig, in heifsem sser leichter löslich ist, und ohne bemerkenswerthe Zersetzung Wasserdämpfen destillirt werden kann. Demnach verläuft Einwirkung der Salpetersäure auf die Methyl- und Aethyl- le der Aethylsulfonsäure ganz analog wie bei den correspon- nden Verbindungen der *Phenylsulfosäure*, welche von T. van ıburgh [1]) schon früher studirt worden sind.

R. Andreasch [2]) beschrieb *Monochloressigsulfosäure* und ;e andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Zur Darstellung der ressigsulfonsäure wurde Chloressigsäure (25 g) mit etwas mehr ler theoretischen Menge Chlorsulfonsäure am Rückflufskühler ngs im Wasserbade, später im Paraffinbade auf 140 bis 150° C.

) JB. f. 1884, 1326. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 158 ff.

erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Das Product wurde in Wasser gegossen, die Salzsäure durch Eindampfen verjagt, und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen scheidet sich das *monochloressigsulfosaure Baryum* als blendend weifses, krystallinisches Pulver oder in lockeren Krusten ab. Dasselbe wird mit Schwefelsäure zerlegt und so die freie *Monochloressigsulfosäure*, $CHCl(-SO_3H,-COOH)$, erhalten. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer hygroskopischen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse. Das *Kaliumsalz*, $[CHCl(-SO_3K,-COOK)]_2.3H_2O$, ist durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Das *Ammoniumsalz*, $CHCl(-SO_3NH_4,-COONH_4)$, bildet farblose, zarte Nadeln. Das *Bleisalz* krystallisirt in wawellitförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen. Das *Silbersalz*, $[CHCl(-SO_3Ag,-COOAg)]_2.3H_2O$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten, bildet kleine prismatische Krystalle, die sich in der Wärme zersetzen. Chloressigsulfonsäure wird neben *Carbamidessigsulfosäure* auch bei der Oxydation von *Sulfhydantoïn* mit Kaliumchlorat und Salzsäure gebildet. Versuche, das Chlor in der Chloressigsulfonsäure durch den Ammoniakrest zu ersetzen, um zu einer *Monoamidoessigsulfosäure* zu gelangen, führten nicht zum Ziele. Beim Erhitzen von *essigsulfosaurem Baryum* mit *Brom* und Wasser im Rohre auf 120 bis 130° C. entsteht das *Baryumsalz* der *Dibrommethansulfosäure*, $(CHBr_2SO_3)_2Ba$, welches in dünnen, fettglänzenden Blättchen krystallisirt, in Alkohol sich leicht löst. Dagegen geht *p-propionsulfonsaures Baryum* mit Brom bei 120 bis 130° C. in das *saure Salz* über, welches flache Prismen bildet. *Monochlorbrommethansulfonsäure*, $CH-Cl-Br-SO_3H$, wird als *Baryumsalz* (glasglänzende, dünne, in kaltem Wasser leicht lösliche Tafeln) beim Erhitzen von Chloressigsulfonsaurem Baryt mit Brom im geschlossenen Rohre erhalten. Als Nebenproduct bei der Darstellung von Chloressigsulfonsäure wird *Monochlormethandisulfonsäure*, $CHCl(SO_3H)_2$, gewonnen. Dieselbe bildet einen farblosen Syrup, der im Vacuum zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dünnen, langen, seideglänzenden Nadeln; es wird in salzsaurer Lösung durch

atriumamalgam zu *methandisulfosaurem Baryum* reducirt. Das *ilbersalz*, $CHCl(SO_3Ag)_2$, durch Neutralisation der freien Säure it Silbercarbonat erhalten, bildet blumenkohlartige, aus seide-änzenden Nadeln bestehende Aggregate.

J. W. James[1]) setzte Seine Untersuchung über *Taurin-rivate*[2]) fort, hauptsächlich um die Constitution des *Trimethyl-urins* aufzuklären, um zu entscheiden, ob es als Methyläther s Dimethyltaurins oder als eine dem Betaïn analoge Verbin-ing aufzufassen sei. Beim Kochen mit Barytwasser wird Tri-ethyltaurin nach der Gleichung $C_2H_4\overline{N(CH_3)_3SO_2O} + H_2O$ $(CH_3)_3N + C_2H_4(OH)SO_2OH$ in Trimethylamin und *Isäthion-ure* zersetzt. Cyanamid wirkt nicht auf *Trimethyltaurin* ein, gegen wird es durch starke Jodwasserstoffsäure tiefgreifend -setzt. Aus diesem Verhalten mufs geschlossen werden, dafs s Trimethyltaurin eine von dem Taurin und seinen Derivaten t Mono- und Diaminen verschiedene Constitution besitzt, dafs vielmehr dem *Betaïn* analog zusammengesetzt ist, ihm also Formel $C_2H_4{=}(-N(CH_3)_3-, -SO_2-){=}O$ zukommt. Derselbe ichtete ferner über die bei der Untersuchung der Einwirkung 1 *Ammoniak* auf *β-Monochloräthylsulfochlorid* erhaltenen Resul-e. 30 g des Chlorids wurden in 300 g Aether gelöst und trocke-Ammoniakgas durchgeleitet. Das Product bestand aus einem nisch von Salmiak und *Aethansulfonimid*. Ersteres wurde ch Eindampfen der Lösung mit Silberoxyd entfernt. Das hansulfonimid (*Anhydrotaurin*), $C_2H_4{=}(-NH-SO_2-)$, ähnelt im ssehen dem Gummi arabicum, schmilzt zwischen 45 und 50°, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser kaum, in sem Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen mit Wasser oder lünnter Salzsäure wird es nicht in Taurin umgewandelt, auch n Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Mit Salzsäure und tinchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden. Frisch illtes Quecksilberoxyd löst sich aber in einer heifsen, con-trirten, wässerigen Lösung des Aethansulfonimids auf. Die

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 348; Chem. Soc. J. 49, 486. — [2]) JB. f. 1885,

erhaltene *Quecksilberverbindung* scheidet sich als amorpher, weifser, mit Aggregaten halbfester Kügelchen durchsetzter Niederschlag aus. In vollkommen reinem Zustande konnte die Quecksilberverbindung nicht erhalten werden, sie blieb stets mit mehr oder weniger, wahrscheinlich nur mechanisch mit niedergerissener Muttersubstanz gemischt. Zweifellos ist in derselben der Wasserstoff der Imidgruppe durch Quecksilber ersetzt, nach der Gleichung $2\,C_2H_4(-NH-SO_2-) + HgO = [C_2H_4=(-SO_2-\overset{|}{N}-)]_2Hg + H_2O$. Silberoxyd wird ebenfalls von der wässerigen Lösung des Aethansulfonimids gelöst und bildet eine analoge Verbindung. Das *Aethansulfonimid* correspondirt mit dem von Leymann[1]) aus β-Chloräthylsulfonchlorid und Anilin erhaltenen *Anhydrophenyltaurin*, $C_2H_4=(-\overset{|}{N}-C_6H_5,-SO_2)$, für welches James den Namen *Phenyläthansulfonimid* vorschlägt. Mit den beiden anderen, neben dem Anhydrophenyltaurin von Leymann erhaltenen Verbindungen ($ClC_2H_4-SO_2-NHC_6H_5$ und $NHC_6H_5-C_2H_4-SO_2.NHC_6H_5$) correspondirende Körper zu erhalten, gelang James nicht.

Th. Rosenthal[2]) beschrieb die Darstellung von *β-Sulfopropionsäure* und ihrer *Salze*. Er erhielt dieselbe durch Kochen einer mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösung von *β-Jodpropionsäure* mit Ammoniumsulfit. Mittelst Aetzbaryt wurde die Säure in das *Barymsalz* umgewandelt. Dasselbe $(C_2H_4=[-CO_2-, -SO_3-])Ba.5\,H_2O$ krystallisirt in vierseitigen, farblosen Tafeln, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Die freie *Säure*, $C_2H_4=[-COOH, -SO_3H]$, aus dem Barytsalze durch quantitatives Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure zu grofsen, durchsichtigen Krystallen, ist in Wasser und ebenso in Alkohol sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_2H_4=[-COOK,-SO_3K].H_2O$, bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. Das *saure Kaliumsalz*, $C_2H_4=(-COOH,-SO_3K).H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_2H_4=[-COONa, -SO_3Na].H_2O$, ist undeutlich krystallinisch. Das

[1]) Ber. 1885, 869; in dem JB. f. 1885 aus Versehen nicht berücksichtigt (*F.*). — [2]) Ann. Chem. **233**, 15.

moniumsalz, $C_2H_4=[-COONH_4, -SO_3NH_4].4H_2O$, durch Neu-isiren der freien Säure mit Ammoniumcarbonat erhalten, bildet strahlig krystallinische, ziemlich hygroskopische Masse. Das *re Ammoniumsalz*, $C_2H_4=[-COOH, -SO_3NH_4]$, krystallisirt in zen Prismen. Das *Strontiumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Sr.5H_2O$, der freien Säure mit Strontiumcarbonat gewonnen, bildet be Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Ca.H_2O$, stallisirt nicht so gut als das Strontium- und Baryumsalz. Das *nesiumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mg.4H_2O$, krystallisirt in roset-örmig vereinigten vierseitigen Prismen. Das *Zinksalz*, $(C_2H_4$ $CO_2, -SO_3])Zn.4H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich erstarrt im Vacuum nur zu einer krystallinischen Masse. *Mangansalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mn.4H_2O$, bildet eine farb- krystallinische Masse, das *Bleisalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Pb$, ne, undeutliche, körnige Krystalle, das *Cadmiumsalz*, $(C_2H_4$ $CO_2, -SO_3])Cd.H_2O$, zu Krusten vereinte kleine Prismen, das *fersalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Cu$, kleine, grüne Nadeln. Das *rsalz*, $(C_2H_4=[-COOAg, -SO_3Ag])_2.H_2O$, zeigt in Wasser lich leicht lösliche, sehr lichtbeständige, grofse Tafeln. Auch *saures Silbersalz* wurde erhalten. Von Salzen der *α-Sulfo-ionsäure* wurden dargestellt: das *Kaliumsalz*, CH_3-CH $COOK, -SO_3H].H_2O$, zu Krusten vereinte körnige Krystalle; *Ammoniumsalz*, $CH_3-CH=[-COONH_4, -SO_3NH_4].H_2O$, schöne, sige Prismen; das *Cadmiumsalz*, $(CH_3-CH=[-CO_2, -SO_3])Cd$ O, kleine, undeutlich krystallinische, weifse Körner; das *rsalz*, $CH_3-CH=[-COOAg, -SO_3Ag]$, zu Rosetten vereinte e, nicht sehr lichtbeständige Nadeln. *β-Sulfopropionsäure-ıyläther*, $C_2H_4=[-COOC_2H_5, -SO_3C_2H_5]$, durch Einwirkung Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt, bildet ein wenig ge-es, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig lösliches das nicht unzersetzt destillirt. — Nascirender Wasserstoff irt *β-Sulfopropionylchlorid* zu *β-Thiomilchsäure* (*Thiohydr-säure*). Schliefslich wurde die Addition von Alkalidisulfiten *crylsäure*, *Acroleïn* und *Allylalkohol* untersucht und dabei l die Acrylsäure, wie auch das Acroleïn in *β-Sulfopropion-* umgewandelt.

H. Jaeckel[1]) verwandelte Thiophenmonosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in *Thiophendisulfosäure* und führte diese mittelst der Merz'schen Synthese in *Dicyanthiophen* und *Thiophendicarbonsäure* über. Zu dem Ende wurde thiophenmonosulfosaures Blei (80 g) unter Umrühren mit rauchender Schwefelsäure (100 g) gemischt und die Masse, sobald die Entwickelung von schwefliger Säure begann, in Wasser gegossen. Die wässerige Lösung, mit Bleicarbonat gekocht, ergab das Bleisalz, welches mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz umgesetzt wurde. *Thiophendisulfosaures Kalium*, $C_4SH_2=(SO_3K)_2 . H_2O$, ist äufserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt in farblosen Prismen. *Thiophendisulfosaures Natrium*, $C_4SH_2(SO_3Na)_2 . 3 H_2O$, ebenfalls leicht löslich in Wasser, krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln. *Thiophendisulfosaures Baryum*, $C_4SH_2(SO_3)_2Ba . 3 H_2O$, aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Baryumchlorid erhalten, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt in Blättchen oder derben Prismen. *Thiophendisulfosäure* $C_4SH_2(SO_3H)_2$ durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, ist stark hygroskopisch, weshalb sie nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen wurde; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, von intensiv saurem Geschmack und saurer Reaction. *Thiophendisulfosaures Kupfer*, $C_4SH_2(SO_3)_2Cu . 4 H_2O$ aus der freien Säure mittelst Kupfercarbonat, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Thiophendisulfosaures Silber*, $C_4SH_2(SO_3Ag)_2$ aus der freien Säure mittelst Silbercarbonat, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln. *Thiophendisulfochlorid*, $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$, läfst sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid gewinnen; es krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 77 bis 77,5° schmelzenden Nadeln. Durch Zerreiben mit festem Ammoniumcarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde es in das *Amid*, $C_4SH_2(SO_2-NH_2)_2$, übergeführt, welches in flachen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 211,5° krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich. *Dicyanthiophen*

[1]) Ber. 1886, 184 ff. und 1066.

$H_2(CN)_2$, durch Destillation des Kaliumsalzes mit Cyankalium
lten, zeigt weiſse, geruchlose, bei 92 bis 92,5° schmelzende
stalle. Dasselbe wird durch alkoholisches Kali zu *Thiophen-
rbonsäure*, $C_4SH_2(COOH)_2$, verseift. Zur Trennung von der
s beigemengten *Thiophonmonosulfosäure* wird die rohe Säure
Luftbade auf 150° C. erhitzt, wobei die Monosäure fortsubli-
. Die Thiophendicarbonsäure bildet ein undeutlich krystalli-
hes Pulver, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in
sem Wasser und Aether, schmilzt noch nicht bei 300° und
imirt theilweise. *Thiophendicarbonsaures Silber*, $C_4SH_2(COOAg)_2$,
h Lösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat
lten bildet weiſse Flocken. Das *Baryumsalz*, $C_4SH_2(CO_2)_2Ba$
), wurde nur undeutlich krystallinisch gewonnen, es ist schwer
ch in Wasser. Das *Calciumsalz*, $C_4SH_2(CO_2)_2Ca.3H_2O$,
elt dem Baryumsalz. Der *Dimethyläther*, $C_4SH_2(COOCH_3)_2$,
dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt in
145 bis 145,5° schmelzenden monoklinen Prismen. Der
thyläther, $C_4SH_2(COOC_2H_5)_2$, bildet lange, bei 46 bis 47°
nelzende Nadeln. Das *Chlorid*, $C_4SH_2(COCl)_2$ und das *Amid*,
$H_2(CONH_2)_2$, lieſsen sich bis jetzt nicht in reinem Zustande
nnen. Die Constitution der Thiophendicarbonsäure anlangend,
inen die beiden Carboxyle in der Parastellung zu einander
stehen. Folgendes Schema: COOH–C≡(=HC–HC=, –S–)
COOH, würde demnach die Constitution der *Thiophendicar-
äure* ausdrücken. Ob bei der Sulfurirung von Thiophensulfo-
e auch vielleicht *zwei Isomere* entstehen, müssen weitere
uche erst feststellen.

F. Muhlert [1]) stellte *Methylthiophensulfosäure* und Derivate
10 g *Acetomethylthïenon* wurden auf 100° erwärmt, dann
rauchende Schwefelsäure zugegeben und weiter erhitzt, bis
ker Geruch nach schwefliger Säure eintrat. Nach Verdünnen
Wasser wurde die gebildete Essigsäure abdestillirt und der
kstand mit Bleicarbonat neutralisirt. Das *methylthiophensulfo-
e Blei*, $(C_4H_2S-CH_3-SO_3)_2Pb$, lieſs sich derart als ein in Wasser

[1]) Ber. 1886, 1620 ff.

sehr leicht lösliches Pulver erhalten. Die freie *Säure*, durch Ze setzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet ein dicken, an der Luft sich roth färbenden Syrup, der auch in d Kälte nicht erstarrt. Das *Kaliumsalz* zeigt unscheinbare, wei Warzen, das *Zinksalz* kleine, farblose Spiefse. *α-Methylthiophe sulfochlorid*, durch Verreiben des Kaliumsalzes (5 g) mit Phosph chlorid (5 g) erhalten, ist ein noch nicht bei —10° fest werden Oel. *Methylthiophensulfamid*, in bekannter Weise mit Ammoniu carbonat gewonnen, bildet warzenförmige, zwischen 78 bis schmelzende Krystalle.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

J. Rosenberg[1]) stellte *Anhydride aromatischer Sulfosäu* dar. *p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_3{-}Br_2{-}SO_2)_2O$, wu erhalten, indem Er geschmolzene Pyroschwefelsäure (6.5 ccm) geschmolzenes Dibrombenzol (2 g) einfliefsen liefs. Das Re tionsproduct wurde in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen, wo sich das Anhydrid als weifser, amorpher Niederschlag absch Dasselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol selbst beim Koc nur in geringer Menge. Durch siedendes Wasser wird es sehr schwach, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosä resp. deren Salze übergeführt. Es zeigt keinen scharfen Schm punkt. *Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid*, $C_6H_3(Br_2, SO_2Cl)$, du Einwirkung von Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphor chlorid auf das Anhydrid erhalten, krystallisirt aus Aethe prachtvollen, bei 71° C. schmelzenden Tafeln. *Tribrombenzols säureanhydrid*, $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O$, wurde ganz in der gleic Weise gewonnen wie das Dibrombenzolsulfosäureanhydrid. bildet ebenfalls einen amorphen, weifsen Niederschlag. Ei schaften und Verhalten gegen Lösungsmittel sind ganz diese wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid. *Tribrombenzolm*

---

[1]) Ber. 1886, 652.

fochlorid, $C_6H_2(Br_3, SO_2Cl)$, in ganz analoger Weise aus dem ıydrid erhalten, schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei 81° C. erhellt hieraus, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfo- ren auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da dieselben so ht in die correspondirenden Sulfochloride übergeführt werden, bietet diese Reaction eine bequeme allgemeine Darstellungs- hode der *gebromten Sulfosäuren*. Die Anhydride sind mikro- stallinisch in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thio- nreihe. Diejenigen der letzteren Gruppe sind etwas leichter ich in Aether, Alkohol, Benzol, dagegen bedeutend schwieriger ch Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als in der zolreihe.

J. Wagner[1]) machte eine Mittheilung über die Bildung von *faminsäuren* der *aromatischen Reihe*. Bei Versuchen, *Pyridin- osäuren* mit Hülfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers v. des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer, 155° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die nel $C_5H_5NSO_3$ führte. Durch Wasser und Alkohol wird er r Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure . Aethylschwefelsäure leicht zersetzt. Der Körper wurde iufig als *Anhydropyridinschwefelsäure* bezeichnet. Er löst leicht in Anilin, aus der Lösung scheidet Aether *phenylsulf- ısaures Anilin* in krystallinischen, bei 192° schmelzenden tchen aus. Beim Kochen der Anilinlösung des phenylsulf- ısauren Anilins scheidet sich Anilinsulfat ab und aus dem Fil- fällt Aether einen Körper von der Formel $C_{18}H_{19}N_3S_2O_5$ aus, wahrscheinlich *phenylamidosulfurylphenylsulfaminsaures Ani-* st. Die alkoholische Lösung des phenylsulfaminsauren Anilins t mit Natriumäthylat einen Niederschlag, der sich als *phenyl- ıminsaures Natrium*, $C_6H_5NHSO_3Na$, erwies. Die Einwirkung rer primärer und secundärer Amine sowie des Ammoniaks *Anhydropyridinschwefelsäure* verläuft in analoger Weise wie Anilin. Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe und ihre entstehen auch bei der Einwirkung von *Chlorsulfonsäure-*

[1]) Ber. 1886, 1157.

sehr leicht lösliches Pulver erhalten. Die freie *Säure*, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet einen dicken, an der Luft sich roth färbenden Syrup, der auch in der Kälte nicht erstarrt. Das *Kaliumsalz* zeigt unscheinbare, weifse Warzen, das *Zinksalz* kleine, farblose Spiefse. *α-Methylthiophensulfochlorid*, durch Verreiben des Kaliumsalzes (5 g) mit Phosphorchlorid (5 g) erhalten, ist ein noch nicht bei —10° fest werdendes Oel. *Methylthiophensulfamid*, in bekannter Weise mit Ammoniumcarbonat gewonnen, bildet warzenförmige, zwischen 78 bis 80° schmelzende Krystalle.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

J. Rosenberg [1]) stellte *Anhydride aromatischer Sulfosäuren* dar. *p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_3{-}Br_2{-}SO_2)_2O$, wurde erhalten, indem Er geschmolzene Pyroschwefelsäure (6,5 ccm) in geschmolzenes Dibrombenzol (2 g) einfliefsen liefs. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen, wobei sich das Anhydrid als weifser, amorpher Niederschlag abschied. Dasselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol selbst beim Kochen nur in geringer Menge. Durch siedendes Wasser wird es nur sehr schwach, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. *Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid*, $C_6H_3(Br_2, SO_2Cl)$, durch Einwirkung von Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf das Anhydrid erhalten, krystallisirt aus Aether in prachtvollen, bei 71° C. schmelzenden Tafeln. *Tribrombenzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O$, wurde ganz in der gleichen Weise gewonnen wie das Dibrombenzolsulfosäureanhydrid, es bildet ebenfalls einen amorphen, weifsen Niederschlag. Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel sind ganz dieselben wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid. *Tribrombenzolmono-*

1) Ber. 1886, 652.

ochlorid, $C_6H_2(Br_3, SO_2Cl)$, in ganz analoger Weise aus dem ydrid erhalten, schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei 81° C. erhellt hieraus, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfo-en auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da dieselben so it in die correspondirenden Sulfochloride übergeführt werden, bietet diese Reaction eine bequeme allgemeine Darstellungs-hode der *gebromten Sulfosäuren*. Die Anhydride sind mikro-tallinisch in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thio-ireihe. Diejenigen der letzteren Gruppe sind etwas leichter ch in Aether, Alkohol, Benzol, dagegen bedeutend schwieriger h Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als in der zolreihe.

J. Wagner [1]) machte eine Mittheilung über die Bildung von *aminsäuren* der *aromatischen Reihe*. Bei Versuchen, *Pyridin-säuren* mit Hülfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers . des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer, 155° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die nel $C_5H_5NSO_3$ führte. Durch Wasser und Alkohol wird er : Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure Aethylschwefelsäure leicht zersetzt. Der Körper wurde ufig als *Anhydropyridinschwefelsäure* bezeichnet. Er löst leicht in Anilin, aus der Lösung scheidet Aether *phenylsulf-saures Anilin* in krystallinischen, bei 192° schmelzenden chen aus. Beim Kochen der Anilinlösung des phenylsulf-sauren Anilins scheidet sich Anilinsulfat ab und aus dem Fil-fällt Aether einen Körper von der Formel $C_{18}H_{19}N_3S_2O_5$ aus, vahrscheinlich *phenylamidosulfurylphenylsulfaminsaures Ani-t*. Die alkoholische Lösung des phenylsulfaminsauren Anilins mit Natriumäthylat einen Niederschlag, der sich als *phenyl-ninsaures Natrium*, $C_6H_5NHSO_3Na$, erwies. Die Einwirkung er primärer und secundärer Amine sowie des Ammoniaks *Anhydropyridinschwefelsäure* verläuft in analoger Weise wie Anilin. Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe und ihre entstehen auch bei der Einwirkung von *Chlorsulfonsäure-*

---

[1]) Ber. 1886, 1157.

äther auf *aromatische Amine*. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

R. Otto[1]) berichtete über von H. Engelhardt angestellte Versuche, die etwaigen Gesetzmäfsigkeiten bei Einwirkung von aromatischen *sulfinsauren Alkalisalzen* auf die gleichen *Salze dihalogensubstituirter Fettsäuren der aliphatischen Reihe* zu ermitteln. Läfst man *benzolsulfinsaures Natrium* (2 Mol.) auf *dichloressigsaures Natrium* (1 Mol.) in wässeriger Lösung unter gewöhnlichem Drucke bei Wasserbadwärme reagiren, so bleibt das eine Molekül des ersteren Salzes aufser Reaction; man erhält nach der Gleichung $CHCl_2-COONa + C_6H_5SO_2Na + H_2O = CH_2Cl-SO_2-C_6H_5 + NaCl + CO_3HNa$ *Methylenchlorphenylsulfon*. Aehnlich wirken *Dichloressigsäure* und *p-Toluolsulfinsäure* unter gleichen Bedingungen auf einander ein. Entgegen den Angaben von Michael und Palmer[2]) fand Otto, dafs beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von *jodirtem Methylphenylsulfon* und *benzolsulfinsaurem Natrium* kein *Methylphenylsulfon* gebildet wird, dafs sich aber *Jodmethylphenylsulfon*, übereinstimmend mit der Angabe jener Forscher, leicht und glatt durch Behandeln mit Natriumäthylat in *Methylphenylsulfon* verwandeln läfst. Bei der Einwirkung von *benzolsulfinsaurem Natrium* auf *α-dichlorpropionsaures Natrium* in wäfseriger Lösung wurden stets gewisse Mengen des schon früher von R. Otto und H. Damköhler[3]) dargestellten *Aethylendiphenylsulfons* erhalten. Da in der α-Dichlorpropionsäure die Chloratome unzweifelhaft mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, in dem Aethylendiphenylsulfon dagegen jedes der beiden Kohlenstoffatome mit einem der beiden Phenylsulfonradikale vereinigt angenommen werden mufs, so liegt hier ein interessanter Fall von molekularer Umlagerung vor, dem die Gleichung $CH_3-CCl_2-COOH + 2\,C_6H_5-SO_2Na = 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5-SO_2-CH_2-CH_2-SO_2-C_6H_5$ Ausdruck giebt. Die Versuche sollen von H. Engelhardt fortgesetzt werden.

R. Otto und A. Rössing[4]) studirten das Verhalten *aromatischer Sulfinsäureester* gegen *Oxydationsmittel* und ihre Um-

---

[1]) Ber. 1886, 1835. — [2]) JB. f. 1884, 1332. — [3]) JB. f. 1885, 1314. — [4]) Ber. 1886, 1224.

dlung in *Sulfonsäureester*. *Benzolsulfinsäure-Aethyläther* (7,8 g) de in dem 20 fachen Volum Eisessig gelöst und nach und unter Umschütteln mit einer heifs gesättigten Lösung von umpermanganat (4,8 g) in 25 procentiger Essigsäure versetzt, schwachrothe Flüssigkeit mit Alkohol entfärbt, mit Wasser ünnt und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliefs ein vach gelbgefärbtes Oel von schwach weinartigem Geruch, hes als *Benzolsulfosäure-Aethyläther* identificirt wurde. In cher Weise wurde *p-Toluolsulfinsäure-Aethyläther* durch Oxyon mit Kaliumpermanganat in *p-Toluolsulfosäure-Aethyläther* geführt. Danach unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Ester natischer Sulfinsäuren, im Gegensatze zu den isomeren Suln, sich auf dem Wege der Oxydation leicht und glatt in onsäureester umwandeln lassen. Dieselben[1]) untersuchten die Producte der *Verseifung* von *Thiosulfonsäureestern*. Sie en nach, dafs bei der Verseifung von *Thiobenzolsulfosäure-yläther* (*Benzoldisulfoxyd*) mit Aetzkali resp. Barythydrat er geringen Mengen von *Thiophenol* nur *Phenyldisulfid* und olsulfinsaures Salz, aber kein benzolsulfonsaures Salz enten, und dafs die Reaction sich gemäfs der Gleichung $3(C_6H_5$ $-C_6H_5)S + H_2O = 4\,C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2{=}S_2$ vollzieht. Wahrinlich verläuft der Procefs in zwei Phasen nach den Gleigen I. $2(C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5)S + 2\,H_2O = 3\,C_6H_6{-}SO_2 + C_6H_5$; II. $(C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_6)S + C_6H_5SH = C_6H_6{-}SO_2 + (C_6H_5)S_2$. *iotolylsulfosäure-Tolyläther* verhält sich bei der Verseifung der olverbindung analog, er zerfällt in *p-Tolyldisulfid* und p-toluolnsaures Salz nach der Gleichung $3(C_7H_7{-}SO_2{-}C_7H_7)S + 2\,H_2O$ $C_7H_8.SO_2 + (C_7H_7)_2S_2$. Sulfonsaures Salz entstand auch nicht. *Thiobenzolsulfosäure-Aethyläther* (*Aethylphenyldisulf-*) gab bei der Verseifung *Aethyldisulfid* und benzolsulfinsaures Die Bildung von sulfonsaurem Salz war auch hier nicht zuweisen. *p-Thiotolylsulfosäure-Aethyläther* (*Aethyltolyldisulf-*) wurde analog zu Aethyldisulfid und toluolsulfinsaures Salz eift. Toluolsulfonsaures Salz war nicht nachzuweisen. Hier-

[1]) Ber. 1886, 1235.

nach darf man wohl annehmen, dafs bei der Verseifung die Ester von Thiosulfonsäuren primär nur in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt werden, und dafs die letzteren in geringem Grade eine weitere secundäre Zersetzung zu Sulfinsäuren und Mercaptanen erfahren. Diese Verseifung findet nur in Gegenwart von alkalischen Basen statt, Wasser allein verseift die Thioester nicht.

R. Otto[1]) berichtete über *Benzol-* und *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther.* Der erstere $C_6H_5{-}SO_2{-}OC_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf *Benzolsulfochlorid* in Benzollösung. Der Ester scheidet sich aus Alkohol in fettglänzenden Krystallen aus, die nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören [Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}6847:1:0{,}8576$; Combination a (100) $\infty\bar{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, p (110) ∞P, q (011) $\breve{P}\infty$; Spaltbarkeit nach a (100), optische Axenebene a (100)]. Der Schmelzpunkt liegt bei 34 bis 35°. *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther*, $C_7H_7{-}SO_2{-}OC_6H_5$, in analoger Weise dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisirt in weifsen, stark glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln, welche nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören. [Axenverhältnifs: $a : b : c = 0{,}2894 : 1 : 0{,}4759$; beobachtete Formen: a (100) $\infty P\infty$, b (010) $\infty P\infty$, p (110) ∞P, q (001) $P\infty$; optische Axenebene a (100) $\infty\bar{P}\infty$]. Die Krystallform des *p-toluolsulfosauren Kaliums* ist nach Köbig rhombisch, das Axenverhältnifs: $a : b : c = 0{,}8639 : 1 : 3{,}2372$; beobachtete Formen p (110) ∞P, c (001) $0P$, q (011) $\breve{P}\infty$; Spaltbarkeit nach c (001) vollkommen, nach q (011) und a (100) deutlich; optische Axenebene a (100). Das *Chloranhydrid* der *p-Toluolsulfosäure* zeigt nach Messungen von Köbig asymmetrische Krystallform. Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}7682 : 1 : 1{,}139$; beobachtete Winkel: $\alpha = 97°24'$, $\beta = 117°6'$, $\gamma = 84°28'$; beobachtete Formen: b (010) $\infty\breve{P}\infty$, a (100) $\infty P\infty$, c (001) $0P$, p (110) ∞P_1, r (0$\bar{1}$1) ${}^1\breve{P}_1\infty$.

J. L. H. Abrahall[2]) stellte *Phenylsulfosäureanhydrid* dar durch 20 stündiges Erhitzen eines Gemisches von Phenylsulfonchlorid

---

[1]) Ber. 1886, 1832. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 692.

phenylsulfonsaurem Silber in geringem Ueberschusse auf 160 180° und Extraction des Products mit Chloroform. Das nylsulfonsäureanhydrid, $(C_6H_5SO_3)_2O$, bildet prismatische Krye, es ist äufserst zerfliefslich, nimmt an der Luft schnell ser auf, schmilzt bei 54°, zersetzt sich beim Erhitzen stentheils und verbindet sich sofort mit Wasser, langsam mit ier. Mit *Phenol* bildet es eine zähe Flüssigkeit, welche noch r untersucht wird.

C. Willgerodt und P. Mohr [1]) erhielten *o-p-Dinitrobenzolsäure* durch Oxydation von *α-Dinitrophenyldisulfid* mit schüssiger, rauchender Salpetersäure. Die Versuche, die Oxyon durch Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Wasserstoffroxyd zu bewirken, blieben resultatlos. Die o-p-Dinitrobenlfosäure, $C_6H_3(NO_2)_2$–SO_3H, zerfliefst an der Luft, im Vacuum Schwefelsäure erstarrt sie zu hellgelben, durchsichtigen Pris-, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, sie schmilzt bei bis 108° und verliert über 130° das Krystallwasser. Sie ist t löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und sig, unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Beim Kochen Anilin geht sie in *Dinitrophenylanilin* über, beim Erhitzen alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre entsteht roanilin, Kaliumsulfhydrat führt die Säure in Dinitrophenylaptan und Dinitrophenyldisulfid zurück. Das Kaliumsalz, $(NO_2)_2SO_3K$, krystallisirt in wasserfreien, hellgelben, durchgen Platten, das *Natriumsalz*, (+ H_2O), ist wie das Kaliumsalz 'asser leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet hellgelbe, nglänzende Blättchen. Das *Baryumsalz*, (+ H_2O), wird in elben, durchsichtigen Tafeln, das *Calciumsalz*, (+ $2H_2O$), in en, gelben, durchsichtigen Prismen erhalten. Das *Zinksalz*, H_2O), bildet hellgelbe Blättchen, das *Bleisalz*, (+ $3H_2O$), sichtige, hellgelbe Tafeln. Das *Sulfochlorid*, $C_6H_3(NO_2)_2SO_2Cl$, aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorchlorid in wasserhellen, nförmigen, bei 102° schmelzenden Krystallen gewonnen. *Sulfamid*, $C_6H_3(NO_2)SO_2NH_2$, durch Einleiten von trockenem

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 113.

Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids entstanden, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 154° C. schmelzenden Nadeln.

C. Loring Jackson und J. F. Wing [1]) veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von *Benzoltrisulfosäure*. *Benzol-m-disulfosaures Kalium* (5 Thle.) wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure (6 Thln.) in einer Porcellanschale erhitzt. Mehr als 35 g des Salzes dürfen nicht auf einmal angewandt werden. Das Salz löst sich unter Aufbrausen in der Säure, dann verflüchtigt sich die Schwefelsäure. Wird die Masse teigartig und beginnt aufzuschwellen, ist die Reaction beendet. Das Product wird in Wasser gelöst, das Baryumsalz dargestellt und dieses in das Kaliumsalz verwandelt. Diese Bildung der Benzoltrisulfosäure ist der Gegenwart von saurem Kaliumsulfat zuzuschreiben. Auch Gegenwart von Aluminiumsulfat bewirkt Bildung des Trisulfonats. Das *Chlorid* der *Benzoltrisulfosäure* schmilzt bei 184°, das *Amid* bei 306°. Erhitzt man *benzoltrisulfosaures Kalium* mit 3 Mol. Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein *Nitril*, welches bei der Verseifung *Trimesinsäure* liefert. Wenn bei diesem Procefs keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die *Benzoltrisulfosäure* demnach die symmetrische Constitution (1, 3, 5).

E. Serrant [2]) machte weitere [3]) Mittheilungen über die *antiseptischen* Eigenschaften der *o-Phenolsulfosäure* (Aseptol), $C_6H_4(OH)SO_2-OH$, welche er jetzt *Sozolsäure* nennt. Sie übertrifft in ihrer antiseptischen Wirkung die Carbol- und Salicylsäure. Während die Salicylsäure, innerlich genommen, beinahe unlöslich bleibt und somit durch Anhäufung im Körper unangenehme Nebenwirkungen hervorruft, wird die o-Phenolsulfosäure sowohl vollständig gelöst, als auch rasch und vollständig wieder aus dem Körper abgesondert. Vor der Carbolsäure verdient sie den Vorzug ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser in jedem Verhältnifs. Noch zu veröffentlichende Methoden gestatten die Herstellung der o-Phenolsulfosäure zu bedeutend niedrigerem Preise wie die der Carbolsäure. *Weifsgerbereien*, *Pergamentfabriken*,

---

1) Ber. 1886, 898. — 2) Compt. rend. 102, 1079. — 3) JB. f. 1885, 1586.

nsiedereien wandten sie schon mit Erfolg an, wo sie den pelten Vortheil bot, die Producte zu conserviren und die unanehmen Dünste zu verzehren. Besondere Berücksichtigung wird bei epidemischen Krankheiten verdienen durch die doppelte nschaft, sowohl die Infectionskeime und organischen Zerungsproducte zu zerstören, als auch die Gase zu sättigen, welche Ursachen der Infection, oder Träger ihrer Verbreitung sind.

R. Otto und A. Rössing[1]) berichteten über *Phenylsulfisensäure-Aethyläther* (*Phenylthiokohlensäure-Aethyläther*). Der wird erhalten durch Erhitzen von *Chlorkohlensäure-Aethylr* mit Zinkphenylmercaptid in Benzollösung nach der Gleichung $COOC_2H_5) + (C_6H_5)_2ZnS_2 = 2(C_6H_5{-}S{-}COOC_2H_5) + ZnCl_2$. von der harzigen braunen Chlorzinkmasse abgegossene Bensung wird fractionirt destillirt. Die ersten Antheile enthal Thiophenol und Aethylphenylsulfid. Der bei 220 bis 270° nde Antheil enthält den *Phenylsulfameisensäureäther*, welcher h fractionirte Destillation daraus als gelbliche, unangenehm aptanähnlich riechende, das Licht stark brechende, bei 259 261° siedende Flüssigkeit erhalten wird, die in Wasser unter-, sich darin nicht, wohl aber sich in Aether, Alkohol und ol löst. Bei der Verseifung durch fixe Alkalien (Kali, Natron) durch Wasser wird der Phenylsulfameisensäureäther in Kohlene (resp. kohlensaures Salz) Aethylphenylsulfid, Phenylsulfhydrat Alkohol gespalten. Ammoniak spaltet ihn in *Urethan* und phenol. Bei der Oxydation mit *Kaliumpermanganat* in Eislösung wurde ein Theil des Esters völlig oxydirt, der andere l nicht angegriffen. Weitere Versuche zur Ueberführung Phenylsulfameisensäureäthers auf dem Wege der Oxydation henylsulfonameisensäureäther und in Phenylsulfinsäureäther das diesem isomere Sulfon wurden nicht angestellt.

W. A. Noyes[2]) fand im weiteren Verlaufe Seiner[3]) Unterungen über die Oxydation *aromatischer Verbindungen* mit *icyankalium*, dafs bei der Oxydation von *o-Toluolsulfamid*, t wie Remsen und Fahlberg[4]) angegeben, *Benzoësulfinid*,

[1]) Ber. 1886, 1227. — [2]) Am. Chem. J. 8, 176. — [3]) JB. f. 1885, 1600. [4]) . f. 1879, 754 f.; f. 1880, 924 (Benzoylsulfinid).

sondern die Säure, deren Anhydrid das Benzoësulfinid ist, nämlich *o-Sulfaminbenzoësäure* gebildet wird. Die Oxydation wurde derart vorgenommen, dafs 3 g o-Toluolsulfamid mit 75 g Ferricyankalium, 30 g Kali und 300 ccm Wasser gekocht wurden. Die so erhaltene, durch das Baryumsalz noch gereinigte *o-Sulfaminbenzoësäure*, $C_6H_4-SO_2NH_2-COOH$, krystallisirt entweder in feinen Nadeln oder monoklinen Prismen, ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, besitzt einen angenehm sauren Geschmack, schmilzt, langsam erhitzt, bei 153 bis 155°, schnell erhitzt bei 165 bis 167°, was von einer theilweisen Umwandlung in Benzoësulfinid herrührt. *o-Sulfaminbenzoësaures Baryum*, $(SO_2NH_2-C_6H_4-COO)_2Ba.9H_2O$, krystallisirt in dicken Nadeln, verliert beim Stehen über Chlorcalcium 7 Mol. Wasser, die beiden letzten erst bei 125° Beim Eindampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade fällt ein Salz mit 2 Mol. Wasser aus. *Disilber-o-sulfaminbenzoat*, $SO_2NHAg-C_6H_4-COOAg$, entsteht beim Fällen einer warmen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat, es krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen. *Monosilber-o-sulfaminbenzoat*, $SO_2NH_2-C_6H_4-COOAg$, wird beim Fällen einer mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Silbernitrat in kleinen, gefiederten Nadeln erhalten. Es ist in Wasser sehr viel leichter löslich als das Disilbersalz. Während bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat o-Benzoësulfinid und o-Sulfobenzoësäure in fast gleichen Mengen gebildet werden, so werden dieselben dagegen bei der Oxydation mit Ferricyankalium in nur sehr geringer Menge erhalten, das Hauptoxydationsproduct ist hier stets o-Sulfaminbenzoësäure.

K. Vallin [1]) beschrieb *Toluol-m-sulfosäure* und ihre Derivate. Nach von Pechmann [2]) wurde *p-Toluidin-m-sulfosäure* in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit absolutem Alkohol in die Toluol-m-sulfosäure, $C_7H_7SO_3H$, übergeführt, welche in feinen Nadeln oder dünnen Schüppchen krystallisirt. Das *Kaliumsalz*, $(+ {}^1/_2 H_2O)$, bildet dünne Blättchen, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; das *Natriumsalz*, $(+ H_2O)$, rechtwinkelige

---

[1]) Ber. 1886, 2952. — [2]) JB. f. 1874, 694 f.

ln; das *Silbersalz* stark glänzende Prismen; das *Baryumsalz*, H_2O), Warzen; das *Bleisalz*, (+ $2 H_2O$), Warzen oder nadel-ige Krystalle; das *Magnesiumsalz*, (+ $8 H_2O$), prachtvoll okline Krystalle; das *Zinksalz*, (+ $6 H_2O$), feine Nadeln; das *niumsalz*, (+ $6 H_2O$), langgezogene glänzende Prismen; das *gansalz*, (+ $6 H_2O$), feine, zu Büscheln vereinte Nadeln; das *fersalz*, (+ $7 H_2O$), langgezogene blaue Prismen; das *Chlorid*, SO_2Cl, ein nicht festwerdendes Oel; das *Amid*, $C_7H_7SO_2NH_2$, 07° schmelzende Blätter (aus Wasser) oder bei 108° schmel-e monokline Krystalle (aus Alkohol). Das *Sulfhydrat*, C_7H_7SH, t zwischen 195 bis 205°; es erstarrt nicht bei — 220°. Von n der *o*- und *p-Säure* ist nachzutragen, dafs das *p-Natrium-* anstatt mit 3 Mol. Wasser entweder mit 2 Mol. Wasser in erigen Krystallmassen oder mit 4 Mol. Wasser in rectan-en Tafeln krystallisirt. Das *Baryumsalz* scheidet sich ent-r wasserfrei oder mit 3 Mol. Wasser ab. *Toluol-p-sulfhydrat* ilzt bei 43 bis 44° und siedet bei 194°. Das *o-Sulfhydrat* ilzt bei 15° und siedet bei 193°.

I. Remsen und C. S. Palmer [1]) versuchten vergeblich, *Ester Benzoyltoluolsulfamids* aus dem Silber, resp. Bleisalz und hyl darzustellen. Sie untersuchten daher die Einwirkung von ylchlorid auf *Methyl-*, *Aethyl-*, sowie *Phenyl-p-toluolsulfamid* kamen auf diese Weise zu Derivaten des Benzoyltoluolsulf-. *Methyl-p-toluolsulfamid*, $C_7H_7{-}SO_2{-}NHCH_3$, entsteht beim zen von p-Toluolsulfochlorid mit einer 33 procentigen Methyl-ösung, es ist äufserst leicht löslich in Alkohol und krystal-in rechtwinkeligen, bei 75° schmelzenden Tafeln. *Aethyl-olsulfamid*, $C_7H_7{-}SO_2{-}NH(C_2H_5)$, in analoger Weise erhalten, bei 58° C. schmelzende Tafeln. *Phenyl-p-toluolsulfamid*, $-SO_2{-}NHC_6H_5$, ebenso aus Toluolsulfochlorid und Anilin nen, schmilzt bei 103° *Benzoylmethyltoluolsulfamid*, C_7H_7 $-N{=}(-CH_3,-C_7H_5O)$, entsteht beim Erhitzen von Methyl-olsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140° nach der Gleichung $-SO_2{-}NHCH_3 + C_6H_5COCl = C_7H_7{-}SO_2{-}N{=}(-CH_3,-C_7H_5O)$

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 235.

+ HCl. Es krystallisirt in anscheinend asymmetrischen, bei 58° C. schmelzenden Krystallen. *Benzoyläthyltoluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-N=(-C_2H_5, -C_7H_5O)$, in analoger Weise aus Aethyl-p-toluolsulfamid und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt schwerer wie die Methylverbindung. *Benzoylphenyltoluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-N=(-C_6H_5, -C_7H_5O)$, krystallisirt aus Alkohol in viereckigen, bei 149° C. schmelzenden Tafeln. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und *Toluolsulfanilid* [1]).

E. A. Schneider [2]) untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Hydrazintoluolsulfosäuren*. Beim Erhitzen von *p-Hydrazintoluol-o-sulfosäure* mit concentrirter Schwefelsäure konnte, trotzdem die Temperatur bis auf 170° gesteigert wurde, kein festes Einwirkungsproduct isolirt werden. Dagegen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf *p-Hydrazintoluol-m-sulfosäure* schon bei 80° ein unter Entweichen von schwefliger Säure. Die Masse wurde in Wasser gegossen und es fiel dabei ein hellrothes, amorphes Pulver nieder, welches in der Hitze in concentrirten Säuren und in verdünnten Alkalien löslich ist. Aus der Lösung in Säuren wird es durch Wasser, aus der in Alkalien durch Säuren gefällt. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers unterblieb. Beim Behandeln der braungelben Flüssigkeit, aus welcher die rothe Substanz abgeschieden war, mit Alkali im Ueberschufs wurde eine gelbe, flockige Substanz gefällt, welche sich als identisch erwies mit der basischen Substanz, welche Gallinek und v. Richter [3]) beim Erhitzen von *p-Tolylhydrazin* mit Schwefelsäure und Neutralisiren der sauren Lösung mit Natron erhielten.

P. Klason [4]) berichtete über *Toluoldisulfosäuren* aus *Toluol-m-sulfosäure*. Diese wurde nach v. Pechmann [5]) aus p-Toluidin-m-sulfosäure erhalten, indem dieselbe erst in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit Alkohol in Toluol-m-sulfosäure übergeführt wurde. *Toluol-m-sulfamid* setzt sich beim Verdunsten einer wässerigen Lösung als schwach gelb gefärbtes Oel ab,

---

1) JB. f. 1879, 754. — 2) Ann. Chem. J. 8, 271. — 3) JB. f. 1885, 1091. — 4) Ber. 1886, 2887. — 5) JB. f. 1874, 694.

Alkohol dagegen krystallisirt es in prachtvollen, bei 108° melzenden Krystallen von monoklinen Tafeln und Octaëdern. Toluol-m-sulfosäure wurde durch Erhitzen des wasserfreien yumsalzes mit dem $2^1/_2$fachen Gewichte an stark rauchender wefelsäure auf 140° in die *Disulfosäure* übergeführt. Aus Producte wurden die Chloride dargestellt, und diese in die yumsalze übergeführt. Die Lösung enthielt zwei verschiedene yumsalze. Erste *Toluoldisulfosäure*: *Baryumsalz*, $C_7H_6S_2O_6Ba$ O, scheidet sich zuerst beim Eindampfen der Lösung der yumsalze ab, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, in em und heifsem Wasser gleich löslich. Das *Kaliumsalz*, $_6S_2O_6K_2 . H_2O$, bildet spitzige, in Wasser ziemlich lösliche men. Das *Chlorid* ist in Aether schwer, in Schwefelkohlen- f leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 96° C. nelzenden, rhombischen Tafeln. Das *Amid*, in Wasser schwer ich, besteht aus mikroskopischen, bei 224° schmelzenden men. Diese erste Toluoldisulfosäure ist identisch mit der Håkansson [1]) aus der Mutterlauge von α-toluoldisulfosaurem erhaltenen Säure. Die zweite *Toluoldisulfosäure* befindet in der Mutterlauge, aus der das Baryumsalz der ersteren ernt ist. Sie ist identisch mit der von Limpricht und hter [2]) aus der p-Toluidin-m-sulfosäure erhaltenen Disulfo- e. Das *Baryumsalz*, in heifsem Wasser leicht löslich, kry- isirt mit $3^1/_2$ Mol. Wasser in Prismen; das *Kaliumsalz* bildet zen, das *Chlorid* schief abgeschnittene, bei 95° schmel- e Prismen; das *Amid* schmilzt bei 214°. Schliefslich wurde die Identität von Senhofer's [3]) γ-*Toluoldisulfosäure* mit Blomstrand'schen Säure [4]) nachgewiesen.

R. Otto und H. Engelhardt [5]) wiesen die Nichtexistenz der *ylsulfinessigsäure* von Claësson [6]) nach. Da die *Phenyl- essigsäure* beim Erhitzen mit ätzendem Alkali sich leicht in lensäure und Methylphenylsulfon spaltet, sollte das Verhal- der Phenylsulfinessigsäure Claësson's unter gleichen Be-

) JB. f. 1872, 599. — [2]) JB. f. 1885, 1581. — [3]) JB. f. 1872, 596. — . f. 1872, 599. — [5]) Ber. 1886, 3138. — [6]) Phenylsulfinacetsäure, JB. f. 515.

dingungen studirt werden. Hierbei ergab sich, dafs die Phenylsulfinessigsäure nicht als Product der Oxydation von *Phenylthioglycolsäure* entsteht, und dafs die unter diesem Namen von Claësson beschriebene, bei 74° schmelzende Säure ein Gemenge unzersetzter *Phenylthioglycolsäure* und Phenylsulfoëssigsäure gewesen ist. Da ein Gemenge molekularer Mengen Thiophenylglycolsäure und Phenylsulfoëssigsäure die Zusammensetzung einer Säure $COOH-CH_2-SOC_6H_5$ hat, begreift es sich, weshalb Claësson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thiosäure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte.

J. Remsen und A. G. Palmer [1]) haben die Untersuchungen über die *Sulfinide* [2]) fortgesetzt und das *Benzoësulfinid*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NH$, näher studirt, welches Sie durch Oxydation von *o-Toluolsulfamid* mit Kaliumpermanganat erhielten. Dasselbe kann ohne Zersetzung sublimirt werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in *o-Sulfobenzoësäure* übergeführt. $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NH + HCl + 2H_2O = C_6H_4(COOH, SO_3OH) + NH_4Cl$. Beim Kochen mit Barytwasser entweicht Ammoniak und *o-sulfobenzoësaures Baryum* wird gebildet. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kalium*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NK . H_2O$, durch Neutralisiren einer Lösung von Benzoësulfinid mit Kaliumcarbonat erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt in kurzen, harten, glänzenden, prismatischen Krystallen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen, glänzenden Nadeln. Das Baryumsalz, $\{[C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet traubige, in Wasser leicht lösliche Massen. Versuche, Aethersalze des Benzoësulfinids darzustellen, sind im Gange.

Dieselben [3]) stellten ferner *Aethoxybenzoësulfinid* dar. 10 g *Aethoxytoluolsulfamid* [4]) wurden in 2 Liter Wasser gelöst und mit 20 g Kaliumpermanganat oxydirt (sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade). Nachdem das überschüssige Kaliumpermanga-

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 223. — [2]) JB. f. 1884, 1334. — [3]) Am. Chem. J. 8, 227. — [4]) Dieser JB. S. 1041.

durch Zusatz von Alkohol zerstört, wurde filtrirt, auf 300 ccm
gedampft und das Sulfinid mit Salzsäure gefällt. Das Aethoxy-
zoësulfinid, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-,-SO_2-)=NH$, bildet lange,
e, concentrisch gruppirte, bei 257 bis 258° unter Zersetzung
nelzende Nadeln. Die Ersetzung von Wasserstoff durch
ioxyl zerstört den charakteristisch süfsen Geschmack des
zoësulfinids. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-,-SO_2)=NK$,
weniger leicht in Wasser löslich, als das Kaliumsalz des
zoësulfinids; es bildet lange, weifse, silberglänzende Nadeln.
Silbersalz, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-,-SO_2-)=NAg$, ebenfalls
erer löslich, als das Silbersalz des Benzoësulfinids, krystalli-
in zarten, glänzenden Nadeln. — Die Untersuchung eines
h Einwirkung von Phosphorchlorid und Methylalkohol auf
oxybenzoësulfinid erhaltenen, bei 148 bis 149° schmelzenden
lucts ist noch nicht abgeschlossen.

J. Remsen und W. S. Bayley[1]) erhielten *p-Monobrom-*
oësulfinid durch Oxydation von *Monobromtoluolsulfamid* in
ischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Als Nebenproduct
eht dabei *p-monobromsulfobenzoësaures Kalium*. p-Brom-
oësulfinid, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NH$, krystallisirt in langen
ln, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer
h in kaltem Wasser, fast unlöslich in Eisessig. Es ver-
tigt sich gegen 200°, sublimirt in federartigen Flocken,
ilzt bei 217° und schmeckt anfangs sehr süfs, später bitter.
Baryumsalz, $\{[C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=N]_2Ba\}_2 . 15 H_2O$,
allisirt in büschelförmig vereinten, feinen, seidenglänzenden
n, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht
h, schmeckt sehr süfs. Das *Calciumsalz*, $\{[C_6H_3Br=(-CO-,$
$-)=N]_2Ca\}_2 . 15 H_2O$, bildet sternförmige Aggregate. Das
rsalz, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus heifsem
er in feinen Nadeln, die sich am Licht violett färben. Der
äthyläther, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NC_2H_5$, durch Behandeln
Sulfinids mit Phosphorchlorid und Alkohol erhalten, bildet
iche Krystalle, ist in Alkohol und Aether schwer löslich,

[1]) Am. Chem. J. 8, 229. — [2]) JB. f. 1872, 592 f.

in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 199 bis 199,5°. Bei Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl scheinen zwei Produc gebildet zu werden, von denen das Hauptproduct mit dem obig Monoäthyläther nicht identisch zu sein scheint.

W. A. Noyes[1]) berichtete auch über *p-Mononitrobenz sulfinid*, *p-Monoamidobenzoësulfinid* und Derivate. Zur Gewinnu desselben diente das *p-Mononitro-o-toluolsulfamid*, welches dur Sulfoniren von *p-Mononitrotoluol* (50 g) mit rauchender Schwef säure (200 g) und Ueberführung der Sulfonsäure durch Sulfochlorid in das Sulfamid erhalten wurde. Die Oxydation Sulfamids wurde mit Kaliumpermanganat vollzogen, wo *anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium* sich bildet, welches Salzsäure zersetzt wurde. Das *p-Mononitrobenzoësulfinid*, C (NO_2)=[–CO–,–SO_2–]=NH, schied sich dabei in kleinen Blättc oder feinen Nadeln aus, die bei 209° schmolzen. Es ist sch löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heifsem Was leicht löslich in Aether. Das Sulfinid und seine Salze ha einen an Chinin erinnernden intensiv bitteren Geschma *Anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium*, C_6H_3–NO_2=[–C –SO_2–]=NK, krystallisirt in feinen, in heifsem Wasser lei in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Das *Baryums* (+ $3H_2O$), durch Kochen des Sulfinids mit Baryumcarbonat halten, krystallisirt in kurzen Prismen. *p-Monoamidobenzoësulfi* $C_6H_3(NH_2)$=[–CO–,–SO_2–]=NH, wurde durch Reduction Nitroverbindung mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Es bil feine, meist gelblich gefärbte Nadeln, ist fast unlöslich in kal Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aet besitzt intensiv süfsen Geschmack und schmilzt unter Zersetz bei 283 bis 285°. Die sehr verdünnte Lösung zeigt sc dunkelblaue Fluorescenz. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kali* C_6H_3–NH_2=[–CO–,–SO_2–]NK.H_2O, durch Neutralisiren Sulfinids mit Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen Nad ist leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. *Baryumsalz* (+ $6H_2O$), durch Kochen des Sulfinids mit Bary

[1]) Am. Chem. J. 8, 167.

›onat erhalten, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln, die in ›sser leicht löslich sind. Das *Silbersalz* (+ H_2O) ist selbst ›eifsem Wasser schwer löslich, woraus es in feinen Nadeln schwach bräunlicher Farbe krystallisirt.

W. Kelbe und H. Stein [1]) berichteten über die Einwirkung Brom auf *Xylolsulfosäuren* in wässeriger Lösung. Sie er›ten dabei aus der *o-Xylolsulfosäure* als Producte: Schwefel›e, *Mono-* und *Dibrom-o-xylol* und zwei *Monobrom-o-xylolsulfo›en*. Das *Dibrom-o-xylol*, $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[2]},Br_{[4]},Br_{[5]})$, welches 85,5° schmilzt, ist mit dem von Jacobsen [2]) erhaltenen ›tisch, ebenso die aus dem Monobrom-o-xylol durch Lösen rauchender Schwefelsäure entstehende Säure, welche als *›onobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet wird. Das *Baryumsalz*, ›$_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln, ist ›altem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter löslich. aus demselben dargestellte *α-Monobrom-o-xylolsulfamid* ›tallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 208,5 bis 210° ›elzen. Die zweite Säure, welche bei obiger Reaction entsteht, › als *β-Monobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet. Ihr *Baryum-*›, $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba . 4H_2O$, wird in Gestalt von in ›ser schwer löslichen Nadeln erhalten. Das aus demselben ›estellte *β-Monobrom-o-xylolsulfamid* krystallisirt in derben, heifsem Alkohol leicht löslichen, bei 186,5° schmelzenden ›eln. Analog wirkt Brom auf die *m-Xylolsulfosäure* und zwar ›rt ein, dafs Schwefelsäure, *Mono-* und *Dibrom-m-xylol*, sowie *›obrom-m-xylolsulfosäure* gebildet werden. Das *Dibrom-m-›l*, $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[3]},Br_{[4]},Br_{[6]})$, schmolz bei 72°. Die eben ›nnte Brom-m-xylolsulfosäure ist identisch mit der schon ›er von Weinberg [3]) dargestellten, deren Constitution die ›nel $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[3]},Br_{[6]},SO_3H_{[4]})$ wiedergiebt. Versuche über Einwirkung von Brom auf *p-Xylolsulfosäure* in wässeriger ›ng sind im Gange; auch hierbei werden neben Schwefelsäure *›obrom-p-xylolsulfosäure*, sowie *Mono-* und *Dibrom-p-xylol* ›lten.

---

[1]) Ber. 1886, 2137. — [2]) JB. f. 1884, 578. — [3]) JB. f. 1878, 854.

Ad. Claus und Em. Schmidt[1]) berichteten über *Nitrirungsproducte* der (1, 3)-*Xylol-p-sulfosäure*. Sie fanden, dafs beim Eintragen der Xylolsulfonsäure in die dreifache Gewichtsmenge mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure *drei isomere Nitroxylolsulfosäuren* entstehen, die in Form ihrer Baryumsalze am leichtesten getrennt werden. Das Baryumsalz der (2)-Nitroxylolsulfonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet silberglänzende Blättchen, dasjenige der (6)-Nitroxylolsulfonsäure ist leichter löslich und krystallisirt in Nadeln. Endlich das Baryumsalz der (5)-Nitroxylolsulfonsäure, welches am leichtesten löslich ist, wird in kugelig warzenförmigen Aggregaten erhalten. Von Derivaten der (6)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[6]}, SO_3H_{[4]})$, wurden dargestellt: das *Kupfersalz* ($+ 6 H_2O$) dünne, durchsichtige, grüne Tafeln; das *Silbersalz* ($+ H_2O$), feine, in heifsem Wasser leicht lösliche, weifse Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2-NH_2$, besitzt den Schmelzpunkt 187°. Die (2)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[2]}, SO_3H_{[4]}) . H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in farblosen kleinen Blättchen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 144°, löst sich leicht in Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure, krystallisirt daraus in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blätterigen Krystallen und löst sich leicht in Alkohol, nicht in reinem Aether und Chloroform. Das *Kaliumsalz* ($+ 1/2 H_2O$) zeigt farblose kleine Blättchen; das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) Blättchen; das *Kupfersalz* ($+ 2 H_2O$) blaue Tafeln; das *Silbersalz* ($+ 1/2 H_2O$) in Wasser ziemlich lösliche weifse Blättchen; das *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2Cl$, grofse farblose, bei 96° schmelzende Säulen; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$, in Aether und Alkohol leicht lösliche, bei 172° C. schmelzende farblose Nadeln oder Säulen. Die (5)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[5]}, SO_3H_{[4]})$, ist in Wasser ungemein leicht löslich, aus Salpetersäure krystallisirt sie in Warzen, die aus kleinen Blättchen zusammengesetzt sind; die Salze sind durchweg in Wasser sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz* bildet kleine,

[1]) Ber. 1886, 1418.

ettenartig gruppirte Blättchen; das *Natriumsalz* (+ H_2O) sternnig gruppirte Nädelchen; das *Calciumsalz* (+ 6 H_2O) feine, fse, glänzende Nädelchen; das *Bleisalz* (+ H_2O) kleine, farb- Blättchen; das Kupfersalz (+ 6 H_2O) aus feinen, blafsnen Nädelchen bestehende sternförmige Krystallgruppen; das *ersalz* (+ H_2O) kleine, zu schwach gelb gefärbten Warzen ppirte Nadeln; das *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2Cl$, farb-, regellos blätterige, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol ht lösliche, bei 97° schmelzende Krystallblättchen; das *famid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$, in Aether und Alkohol sehr ht lösliche, kleine, farblose, bei 108° schmelzende Nädelchen. schon von Limpricht und Gronow¹) erhaltene *Dinitrolsulfosäure* entsteht schneller durch Eintragen der Sulfonre (1 Thl.) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Sie wurde ferner erhalten ch Nitriren der (6)-Nitroxylolsulfonsäure und auch der Nitroxylolsulfonsäure und ist also als *(6, 2)-Dinitroxylolsulfore*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[6]}, NO_{2[2]}, SO_3H_{[4]})$, zu bezeichnen. Sie sehr leicht löslich in Wasser und bildet nach dem Verdunsten undeutliche, schon bei Handwärme schmelzende Krystallse. Das *Natriumsalz* (+ 1 H_2O) erscheint in farblosen ttchen; das *Calciumsalz* (+ $3^1/_2$ H_2O) in büschelförmig veren Nadeln; das *Kupfersalz* (+ $2^1/_2$ H_2O) in blaugrünen elchen. Auf diesem Wege der Nitrirung wird nur eine ein- Dinitroxylolsulfonsäure erhalten, eine zweite entsteht beim itzen von Xylolsulfonsäure (3 Thln.) mit rauchender Salpeterre (3 Thln.), rauchender Schwefelsäure (3 Thln.) und Phosphortoxyd (1 Thl.) auf dem Wasserbade. Diese zweite Dinitrore ist auch aus der (6)-Nitrosäure und ebenso aus der Nitrosäure durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure zu erten und damit als *(6, 5)-Dinitroxylolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, {}_{[3]}, NO_{2[6]}, NO_{2[5]}, SO_3H_{[4]})$, bestimmt. Sie ist in Wasser äufserst ht löslich und bildet eine aus mikroskopischen Blättchen ehende Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* zeigt zu Büscheln

¹) JB. f. 1885, 1585.

vereinte Nadeln; das *Natriumsalz* ($+1 H_2O$) kleine, farblose, nadelförmige Krystalle; das *Baryumsalz* aus heifsen Lösungen zu Flocken vereinte farblose Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, aus kalten verdünnten Lösungen sternförmig gruppirte prismatische Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. Wasser; das *Calciumsalz* ($+5 H_2O$) mikroskopische Nädelchen; das *Bleisalz* ($+4^1/_2 H_2O$) tafelförmige Krystalle; das *Kupfersalz* ($+4 H_2O$) blafsgrüne, sternförmig gruppirte Nädelchen; das *Sulfochlorid*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2SO_2Cl$, ist in Aether, Chloroform leicht löslich, wird nur in undeutlichen Krystallmassen erhalten und schmilzt bei 117 bis 118°; das *Sulfamid*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2SO_2NH_2$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen farblosen, bei 158° schmelzenden Nadeln.

E. Nölting und O. Kohn[1]) stellten *Xylidinsulfosäuren* und Derivate dar. Die Sulfosäure des *m*-Xylidins wurde einmal durch Sulfoniren des *m*-Xylidins und auch durch Nitriren von *m*-Xylolsulfonsäure und nachherige Reduction erhalten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch. Die Eigenschaften der freien Säure und des Natriumsalzes stimmen mit denen von Jacobsen und Ledderboge[2]) früher beobachteten überein. Die *m-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}$, ist sehr beständig, erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° wird daraus die Sulfogruppe eliminirt und *Xylidin* regenerirt. *Diazoxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}-N=N_{[4]}-SO_{3[6]}$, durch Diazotirung von amidoxylolsulfonsaurem Natrium erhalten, ist in Wasser schwer löslich, bei niederer Temperatur beständig, dagegen tritt beim Erwärmen auf 60 bis 70° Stickstoffentwickelung auf. Mit Phenolen und Aminen reagirt sie unter Bildung von *Azofarbstoffen*, z. B. mit *β-Naphtol* erhält man *Sulfoxylolazo-β-naphtol*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)-N=N-C_{10}H_6-OH$, grüne, metallisch glänzende Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet rothe Blättchen. Durch Erhitzen der Diazosäure mit concentrirtem Bromwasserstoff entsteht die *Monobromxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(SO_3H)_{[4]}Br_{[6]}$, weifse, leicht in

[1]) Ber. 1886, 137. — [2]) JB. f. 1883, 1278.

sser lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)_2, Br,$ $]_2Ba.H_2O$, ist ebenfalls in kaltem Wasser leicht löslich; es bildet ne Schuppen. Das *Amid*, $C_6H_2[(CH_3)_2, Br, SO_2-NH_2]$, wird dem *Chlorid*, $C_6H_2[(CH_3)_2, Br, SO_2Cl]$, durch Behandeln mit moniak in kleinen, bei 189 bis 190° schmelzenden Prismen lten. Natriumamalgam reducirt die bromirte Säure zu *Xylolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}, (SO_3H)_{[4]}$. *Monobromxylidin-osäure*, $C_6H(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}Br_{[5?]}$, durch Bromiren *m-Xylidinsulfosäure* erhalten, krystallisirt in kleinen weifsen eln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Alkohol. zweites Bromatom einzuführen, gelang nicht; bei weiterer mirung wird die Sulfogruppe zum Theil abgespalten und es en sich wahrscheinlich bromirte Xylidine. Die *Sulfosäuren* *p-Xylidins* wurden einmal durch Sulfoniren von p-Xylidin dann durch Nitriren von *p-Xylolsulfosäure* und nachherige uction dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren *nicht* identisch. *p-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(NH_2)_{[2]}$ $H)_{[5]}$, wurde durch Sulfoniren von reinem *p-Xylidin* dar-ellt. Sie ist schon früher von Witt[1]) erhalten und beschrieben. *zo-p-xylolsulfosäure*, $\underline{C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(-N=N_{[2]}-SO_{3[5]}-)}$, in cher Weise wie die der *m*-Xylidinsulfosäure erhalten, bildet lichweifse, bei gewöhnlicher Temperatur beständige, bei bis 70° sich zersetzende Blättchen. Durch Erhitzen mit nwasserstoff wird sie übergeführt in *Monobrom-p-xylolsulfo-e*, $C_6H_2[(CH_3)_{2[1,4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]}]$. Das *Baryumsalz* bildet ie, weifse Blättchen, das *Chlorid* kleine, weifse, bei 77 bis schmelzende Prismen, das *Amid* weifse, bei 200 bis 201° ielzende Blättchen. Durch Bromiren der p-Xylidinsulfon-e gelang es nicht, eine bromirte Säure zu bekommen, viel-r wird sofort *Dibrom-p-xylidin* gebildet, schöne, weifse, bei 65° ielzende Nadeln. Dieses Verhalten gegen Brom und die randlung der p-Xylidinsulfonsäure in p-Xylochinon bei der lation mit Chromsäure spricht dafür, dafs in der p-Xylidin-nsäure die Sulfogruppe zum Amid die Parastellung einnimmt.

[1]) JB. f. 1885, 892.

Eine isomere *p-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(SO_3H)_{[2]}(NH_2)_{[6]}$, wurde durch Nitriren von p-Xylolsulfonsäure und Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in weifsen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Mit Chromsäure liefert sie keine Spur Xylochinon. Dagegen giebt diese p-Xylidinsulfonsäure beim Behandeln mit Brom eine einfach bromirte Säure. Diese *Monobromxylidinsulfosäure*, $C_6H[(CH_3)_2, Br, NH_2, SO_3H]$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem Wasser krystallisirt sie in weifsen Blättchen. *p-Xylidinsulfosäure*, nach der Skraup'schen Vorschrift[1]) mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, liefert eine *Xylochinolinsulfosäure*, welche demnächst ausführlicher beschrieben werden soll.

A. Rée[2]) stellte *β-Sulfophtalsäure* einmal aus *β-Naphtolgelb S* und dann auch aus Phtalsäureanhydrid dar. *β-Naphtolgelb S* wurde mit dem dreifachen Gewichte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 bis 1,38 im Wasserbade erhitzt. Bei etwa 50° trat heftige Reaction ein, und die Oxydation des Farbstoffes vollendete sich jetzt ohne weitere Wärmezufuhr. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der aus dem Monokaliumsalz der β-Sulfophtalsäure und Kaliumnitrat bestehende Rückstand in Wasser gelöst, in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem die freie *β-Sulfophtalsäure* mit Schwefelsäure isolirt. Aus *Phtalsäureanhydrid* gelang ihre Darstellung folgendermafsen: 100 g Phtalsäureanhydrid wurden in 150 g Schwefelsäure, enthaltend 20 bis 25 Proc. Anhydrid, gelöst, und das Gemisch auf 200°, später auf 210° erhitzt, während gleichzeitig ein constanter Strom Schwefelsäureanhydriddämpfe in die Lösung eingeleitet wurde. Nach sechs bis sieben Stunden war die Reaction beendet. Das Product wurde in Wasser gelöst und die Schwefelsäure genau mit Baryumcarbonat gefällt, das Filtrat sodann mit 5 bis 10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, eine heifse Lösung von 100 g Baryumhydrat zugegeben, und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation

---

[1]) JB. f. 1882, 1080. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 510; Ann. Chem. 233, 216.

gedampft. Beim Abkühlen krystallisirte das Monobaryumsalz
r β-Sulfophtalsäure aus, aus welchem, wie oben, die freie Säure
vonnen wurde. In der Mutterlauge findet sich als Neben-
duct das Baryumsalz der *α-Sulfophtalsäure*, woraus diese in
inen Nadeln krystallisirend erhalten wurde. *β-Sulfophtal-
rehydrat*, $C_6H_3(SO_3H)(COOH)_2 . H_2O$, bildet lange, rosetten-
mig verwachsene Spieſse, ist sehr hygroskopisch, mäſsig löslich
Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 138 bis 140°.
140° geht das Hydrat in die Säure und diese bei längerem
itzen auf 180° in das *Anhydrid* über. Das *normale Baryumsalz*,
$H_3(SO_3)(COO)_2]_2Ba_3$, durch Kochen der Säure mit Baryum-
bonat oder Neutralisiren derselben mit Barythydrat erhalten,
stallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder Täfelchen, die
Wasser wenig und nicht löslich in Alkohol sind. Das *Dibaryum-*
, $C_6H_3(SO_3-Ba-COO, COOH) . 2H_2O$, wird durch Lösen des
malen Salzes in salzsäurehaltigem Wasser erhalten; es bildet
ge, zarte, nadelförmige Krystalle, die in Wasser leicht, in
ohol nicht löslich sind. Wird das normale oder das Dibaryum-
in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, entsteht das
nobaryumsalz, $\{C_6H_3(SO_3ba)(COOH)_2\}_2 . 5H_2O$, welches in
ttenförmig vereinten, kurzen, zugespitzten Prismen krystallisirt
sich in Wasser noch leichter löst als das Dibaryumsalz. Das in
sser sehr leicht lösliche *normale Kaliumsalz* wird durch Fällen
r mit Kaliumcarbonat gesättigten Sulfophtalsäurelösung mit Al-
ol erhalten. Das *Monokaliumsalz*, $C_6H_3(SO_3K)(COOH)_2 . 2H_2O$,
tallisirt beim Verdunsten einer mit Chlorkalium versetzten
ophtalsäurelösung in glänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol
t löslichen Nadeln aus. Das *normale Natriumsalz* bildet
roskopische Nädelchen, das *normale Calcium-* und *Bleisalz*
rphe Pulver, ersteres leicht löslich, letzteres fast unlöslich
Vasser. Das *Diammoniumsalz*, $[C_6H_3(SO_3NH_4, COONH_4, COOH)]_2$
H_2O, entsteht beim Eindampfen von Sulfophtalsäure mit
noniak, es krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen
n 200° geht es in das *Ammoniumsalz* der *Phtalimidsulfo-
e*, $C_6H_3(SO_3NH_4)(CO)_2NH$, über, welches nach Messungen von

Soret[1]) glänzende, monosymmetrische Prismen bildet. Der Winkel $z:x$ beträgt 92° 50′, das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}70766 : 1 : 0{,}51903$. Das Salz ist in kochendem Alkohol wenig löslich, schmilzt gegen 300° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich. *β-Sulfophtalsäuretrichlorid*, $C_6H_3(SO_2Cl)(COCl)_2$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Sulfophtalsäure mit 4 Mol. Phosphorchlorid im geschlossenen Rohr auf 150°; es bildet ein dickes Oel, welches mit kaltem Wasser übergossen in das feste Monochlorid, mit heifsem Wasser in Sulfophtalsäure übergeht, sowie beim Destilliren sich zersetzt. *β-Sulfophtalsäuremonochlorid*, $C_6H_3(SO_2Cl)(COOH)_2$, wird beim Erhitzen von 1 Mol. β-Sulfophtalsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid als weifses Pulver erhalten, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Durch Ammoniak wird das Monochlorid in das *β-Sulfophtalamid (Phtalsulfaminsäure)*, $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)_2$, übergeführt. Dasselbe wird in kleinen, wasserhellen Prismen erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sich lösen, in Chloroform und Benzol unlöslich sind. Beim Schmelzen, welches zwischen 192 und 202° vor sich geht, tritt Zersetzung ein.

C. Graebe und A. Rée[2]) berichteten über *Derivate der β-Sulfophtalsäure*. Zur Darstellung von *β-Oxyphtalsäure* wurde *Naphtolgelb S* mit Salzsäure im Ueberschufs erhitzt. Beim Erkalten schied sich *Dinitronaphtolsulfosäure* in feinen Nadeln aus, welche mit 3 Thln. Salpetersäure oxydirt wurde. Nach dem Neutralisiren mit Natronlauge wurde das Natriumsalz mit dem $2^1/_2$fachen Gewicht Natronhydrat bei 175 bis 180° geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und der Lösung die β-Oxyphtalsäure mit Aether entzogen. Spuren beigemengter *m-Oxybenzoësäure* wurden durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrom auf 200 bis 210° entfernt, wobei reines *β-Oxyphtalsäureanhydrid* fortsublimirt. Die *β-Oxyphtalsäure*, $C_6H_3(OH)(COOH)_2$, schmilzt

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] **16**, 463. — [2]) Chem. Soc. J. **49**, 522; Ann. Chem. **233**, 231.

185°, das *Anhydrid* bei 165°. Beim Erhitzen mit ver-
nnten Säuren auf 180° zersetzt sie sich in m-Oxybenzoësäure.
Oxyphtalsäure-Methyläther, $C_6H_3(OH)(COOCH_3)_2$, wird in
102° schmelzenden Tafeln erhalten. Beim Einleiten von
ckenem Ammoniakgas in geschmolzenes *β-Oxyphtalsäure-*
hydrid entsteht *β-Oxyphtalimid*, $C_6H_3(OH)(CO)_2NH$. Dasselbe
stallisirt in gelblichweifsen Nadeln oder Tafeln, die bei
3 bis 290° schmelzen, in kaltem Alkohol und Aether schwer
lich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in
fser Essigsäure leicht löslich sind. Wird *β-Oxyphtalimid* (5 g)
Zinn (10 g), concentrirter Salzsäure (50 ccm) und Wasser
g) reducirt, dann mit Natriumnitrit behandelt, so erhält man
ie, gelbe Nädelchen einer bei 170° schmelzenden Nitrosover-
dung. Erwärmt man sodann dieses *Nitroso-β-oxyphtalidin* mit
tronlauge, und fällt später mit Salzsäure, so entsteht *β-Oxy-*
alid, $C_6H_3(OH)=[-CH_2-,-CO-]=O$. Dasselbe bildet zu Rosetten
einte, zugespitzte Prismen, sublimirt in glänzenden Nadeln,
milzt bei 222°, erweicht schon bei 210°, ist schwer löslich in
her, Chloroform, kaltem Alkohol, Essigsäure, fast unlöslich in
iwefelkohlenstoff. Eisenchlorid und alkoholische Kaliumcar-
iatlösung geben keine Färbung. Beim Erhitzen von *β-Oxy-*
alsäure mit dem dreifachen Gewicht Salpetersäure wird ein
roproduct erhalten, welches in Aether und Wasser leicht
lich, in fast rechtwinkeligen, flachen Rhomboëdern krystallisirt
l leicht in das Amidoderivat übergeht. — *β-Sulfophtalsäure*
Mol.) geht beim Erhitzen mit Phosphorchlorid (5 Mol.) auf
° vollständig in *β-Monochlorphtalylchlorid*, $C_6H_3-Cl=[-CCl_2-,$
$O-]=O$, über, welches bei 275 bis 276° siedet, an der Luft
cht und sich nur schwer verseifen läfst. Zur Darstellung von
Monochlorphtalsäure wird daher *β*-Sulfophtalsäure durch Er-
zen mit Phosphorchlorid (3 Mol.) erst in das Monochlorid
rgeführt, das flüssige Product dann weiter mit Phosphor-
orid (2 Mol.) auf 220° erhitzt. Nachdem Phosphoroxychlorid
l Thionylchlorid abdestillirt sind, wird der Rückstand mit
i behandelt, mit Salzsäure angesäuert, und die *β*-Chlorphtal-
re, $C_6H_3-Cl(COOH)_2$, der Lösung mit Aether entzogen. Die-

selbe schmilzt bei 148°, ist leicht löslich in Wasser, weniger in mit Mineralsäuren angesäuertem Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation geht sie in das bei 96 bis 97° schmelzende, bei 294,5° siedende *Anhydrid* über. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Es bildet nach Messungen von Soret[1]) dem asymmetrischen System angehörige prismatische Krystalle, deren Axenverhältniſs $a : b : c = 0,86625 : 1 : 1,15725$ beträgt. Gemessene Winkel: $zx = 109° 11'$; $xy = 115° 6'$; $yz = 108° 40'$. *β-Monochlorphtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$, krystallisirt in feinen, bei 37° schmelzenden Nadeln. *β-Monochlorphtalsäure-Aethyläther* siedet bei 300 bis 305° und wird erst bei — 20° fest. *β-Monochlorphtalimid*, $C_6H_3Cl(CO)_2NH$, ist durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzenes β-Chlorphtalsäureanhydrid zu erhalten; es krystallisirt in kleinen, glänzenden, bei 210 bis 211° schmelzenden Nadeln oder Tafeln, ähnelt sehr dem Phtalimid, sublimirt leicht, wird durch Säuren aus seinen alkalischen Lösungen gefällt, ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heiſsem Benzol, Chloroform, Essigsäure, sowie unlöslich in Schwefelkohlenstoff. *β-Monochlorfluoresceïn*, $CO=[-C_6H_3Cl-,-O-]=C=[-C_6H_3(OH)-,-C_6H_3(OH)-]=O$, entsteht beim Erhitzen von *β-Monochlorphtalsäureanhydrid* (1 g) mit Resorcin (1,2 g) auf 200°. Es ähnelt dem Fluoresceïn, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich frisch gefällt in Alkohol und Aether, ist leicht löslich in Essigsäure, unlöslich in Chloroform und Benzol. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich mit tiefrother Farbe. Die verdünnten Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz. Beim Erhitzen von β-Chlorphtalsäureanhydrid (5 g) in Benzollösung (50 g) mit Aluminiumchlorid (15 g) bildet sich *β-Monochlorbenzoylbenzoësäure*, $C_6H_3Cl(COC_6H_5)COOH$. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, monosymmetrischen Prismen, die bei 170° schmelzen, in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer löslich sind. Beim

[1]) l. c.

itzen mit Schwefelsäure auf 160 bis 175° geht sie in *Mono-ranthrachinon*, $C_6H_3Cl=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$, über, welches einen, verfilzten, gelbbraunen, bei 204° schmelzenden Nadeln stallisirt, ohne Zersetzung sublimirt, in heifsem Benzol leicht, heifsem Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff schwer löslich Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron liefert die *ulfophtalsäure* neben Isophtalsäure *Trimellithsäure*.

Ad. Claus und J. A. Schulte im Hof[1]) berichteten über *nol-o-sulfosäure* und *o-Cuminsäure*. Zur Entscheidung der ge nach der Constitution der zweiten, zuerst von Spica[2]) bachteten, später auch von Claus und Tonn[3]) untersuchten onsäure des Isopropylbenzols wurde die *Cumol-β-sulfosäure* Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unter-fen, in der Voraussetzung, dafs die Säure, wenn sie die Meta-indung ist, zu m-Sulfobenzoësäure oxydirt werden würde. ist aber nicht der Fall, es konnte kein intermediäres dationsproduct erhalten werden, vielmehr trat stets sofort ständige Verbrennung zu Kohlensäure, Wasser und Schwefel-e ein. Diese Thatsache führte zu dem Schlufs, dafs in der *nol-β-sulfosäure* die *Isopropyl-* und *Sulfo*gruppe zu einander ler Orthostellung stehen, und diese Annahme fand ihre Be-gung durch die Untersuchung der *Isopropylbenzoësäure*, he mittelst Ersetzung des Sulfonrestes durch die Carboxyl-pe entsteht und ihrer Structur entsprechend als *o-Cumin-e* bezeichnet wurde. Die Säure wurde erhalten durch nelzen von *cumol-β-sulfonsaurem Baryum* mit ameisensaurem ron. Die *o-Cuminsäure*, $C_9H_{11}-COOH$, ist in kaltem Wasser slich, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, undeutlich tallinisch, unzersetzt sublimirbar, sowie mit Wasserdämpfen itig. Das *Baryumsalz* ($+ 2H_2O$) bildet warzenförmige, aus n Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Aggregate; *Calciumsalz* ($+ 2H_2O$) kleine Nadeln; das *Magnesiumsalz* H_2O) aus Nädelchen bestehende Krystallwarzen; das *Silber-* ein in Wasser unlösliches, weifses, sich schnell bräunendes

) Ber. 1886, 3012. — [2]) JB. f. 1879, 760. — [3]) JB. f. 1885, 1604.

Pulver; *o-Cuminsäurechlorid* ein in Aether und Chloroform leicht lösliches gelbes Oel, welches sich schon durch feuchte Luft leicht zersetzt; *o-Cuminsäureamid* in Wasser wenig, in Alkohol, Aether leicht lösliche, bei 124° schmelzende kleine Nädelchen. Gegen Chromsäuregemisch ist *o-Cuminsäure* sehr beständig, dagegen wird sie durch Chromsäure in Eisessiglösung leicht und vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Kaliumpermanganat oxydirt sie zu o-Phtalsäure, wodurch für die o-Cuminsäure und Cumol-β-sulfonsäure die Orthostellung unzweifelhaft nachgewiesen ist. Es wurde nun auch versucht, die *Cumol-o-sulfosäure* mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, um zu einer *Oxypropylbenzol-o-sulfosäure* zu gelangen, aber ohne Erfolg, und ist es danach kaum mehr zweifelhaft, dafs aus der Cumol-o-sulfonsäure mit der Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann.

O. Jacobsen[1]) stellte *Pseudocumolsulfosäuren* dar durch Ueberführen von Monobrom- resp. Dibrompseudocumol in Sulfonsäuren und Entbromen derselben mit Zinkstaub und Ammoniak. *Monobrompseudocumolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[5]}, Br_{[6]})$, wurde aus reinem, bei 73° schmelzendem Monobrompseudocumol und schwach rauchender Schwefelsäure erhalten. Das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) ist ziemlich schwer löslich; es zeigt glasglänzende, flache Nadeln oder Blätter. Das *Calciumsalz* ($+ 3H_2O$), eine aus feinen Nadeln bestehende weiche Masse, ist sehr schwer löslich. Das *Amid*, $C_6H(CH_3)_3Br(SO_2-NH_2)$, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, bildet feine, bei 186° schmelzende Nadeln. *Pseudocumolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[5]})$, wurde durch Behandeln von monobrompseudocumolsulfosaurem Natrium mit Ammoniak und Zinkstaub erhalten. Das *Barymsalz* zeigt büschelig vereinigte, dünne Prismen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich; das *Natriumsalz* ($+ \frac{1}{2} H_2O$?) mikroskopische Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; das *Amid*, $C_6H_2(-CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_{2[5]}-NH_2)$, feine, bei 172° schmelzende Pris-

---

[1]) Ber. 1886, 1218.

n, leicht löslich in Alkohol. Es ist identisch mit dem aus
rol erhaltenen, bei 170 bis 172° schmelzenden Pseudocumol-
amid. *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{[3]}, CH_{3[4]}, OH_{[5]})$, aus dem
riumsalz durch Schmelzen mit KOH erhalten, ist fest, kry-
lisirt aus Alkohol in langen Prismen, aus Wasser in haar-
en Nadeln, schmilzt bei 95° und siedet bei 230 bis 231°. Es
ert beim anhaltenden Schmelzen mit Kalihydrat eine *Oxyxylyl-
re*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]}, OH_{[5]})$, deren Lösung sich mit
nchlorid intensiv violettblau färbt. Das *Dibrompseudocumenol*
et lange, gelblichweifse, bei 152° schmelzende Nadeln. Das
udocumenol und das Dibrompseudocumenol erwiesen sich
identisch mit den schon von Edler [1]) dargestellten Ver-
lungen. *Dibrompseudocumol*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]},$
$_{]})$, wurde durch Zusammenreiben von Monobrompseudocumol
Brom in der Kälte und fractionirte Destillation des dabei
ltirenden Gemenges von Mono-, Di- und Tribrompseudocumol
lten. Der zwischen 292 und 300° übergehende Antheil wurde
erholt aus Petroleumäther krystallisirt, wodurch das mitge-
Tribrompseudocumol vollständig mit den ersten Krystalli-
nen entfernt wurde. Schliefslich krystallisirte ganz reines
ompseudocumol, welches bei 63 bis 64° schmilzt, bei 293
294° siedet, im Uebrigen die von Schramm [2]) angegebenen
nschaften zeigte. *Dibrompseudocumolsulfosäure*, $C_6(CH_{3[1]},$
$_{[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, Br_{[6]}, SO_3H_{[2]})$, entsteht bei der Einwirkung von
refelsäurechlorhydrin auf schmelzendes Dibrompseudocumol.
eben bilden sich auch eine Monobrompseudocumolsulfosäure
Tribrompseudocumol. Das *Natriumsalz*, silberglänzende,
erfreie Schuppen oder sternförmig vereinte, flache Prismen
1 Mol. Krystallwasser, ist selbst in siedendem Wasser äufserst
er löslich. Das *Amid* bildet zarte, rhombische Blättchen,
über 250° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Natrium-
resultirt mit Ammoniak und Zinkstaub *pseudocumolsulfo-
s Natrium*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3Na_{[2]})$, welches in
en Nadeln oder kleinen Blättchen krystallisirt. Das daraus

[1]) JB. f. 1885, 682. — [2]) Dieser JB. S. 643 f.

gewonnene *Amid*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_2NH_{2[2]})$, ist identisch mit dem zweiten aus Durol gewonnenen *Pseudocumolsulfamid*; es krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen, ist selbst in stark verdünntem Weingeist sehr leicht löslich und schmilzt bei 113°. Das *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, OH_{[2]})$, aus dem Natriumsalz durch Kalischmelzung erhalten, bildet lange Nadeln, die bei 62° schmelzen. Es siedet bei 232 bis 234° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium*, $[C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3Na_{[2]})]_2 . 3H_2O$, welches aus dem Dibrompseudocumol neben dem Salz der dibromirten Sulfonsäure entsteht, krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen. *Amid*, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, lange, feine, bei 158° schmelzende Nadeln. Zinkstaub und Ammoniak verwandeln das Natriumsalz in das Salz der Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[2]})$. Durch Salzsäure wurde ein flüssiges *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]})$, abgespalten, welches, wie das feste, bei 236 bis 238° siedet, bei — 10 bis — 15° nicht fest wird, und mit rauchender Schwefelsäure wieder die Sulfosäure der Formel $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[2]})$ liefert.

W. Kelbe und K. Pathe[1]) untersuchten die Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der *Pseudocumolsulfosäure* und das *Tetramethylbenzol*, $C_6H_2(CH_3)_{4[1, 2, 3, 4]}$. Die zu den Versuchen verwendete Pseudocumolsulfosäure schmolz ohne Zersetzung bei 111 bis 112°. Zu ihrer Charakterisirung wurden einige Salze und das Amid dargestellt. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_3SO_3K . H_2O$, bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, das *Silbersalz*, $C_6H_2(CH_3)_3Ag . H_2O$, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln; das *Amid*, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2-NH_2$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Prismen und schmilzt bei 175 bis 176°. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung von Pseudocumolsulfosäure wird *Monobrompseudocumol* und *Monobrompseudocumolsulfosäure* er-

[1]) Ber 1886, 1546.

lten. Jenes, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]})$, bildet glänzend weifse ättchen, schmilzt bei 73° und siedet bei 226 bis 228°. *Mono-omdinitropseudocumol*, $C_6(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, NO_{2[3]}, NO_{2[6]})$, tsteht durch Lösen von Brompseudocumol in gleichen Theilen uchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure; es det in Alkohol schwer, in Benzol leicht lösliche, bei 213 bis 4° schmelzende, schwach gelbe, mikroskopische Täfelchen. *onobromnitropseudocumol*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, NO_{2[3]})$, rd beim Lösen von Brompseudocumol in rauchender Salpeter-ure in Nadeln erhalten, die bei 191 bis 192° schmelzen. Die *onobrompseudocumolsulfosäure*, $[C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[3]}, {}_3H_{[5]})]_2 . 3\,H_2O$, bildet farblose, breite, bei 116° C. schmelzende deln; ihr *Natriumsalz* ($+ H_2O$) weifse, in Wasser schwer, in kohol leichter lösliche Nadeln; das *Baryumsalz* ($+ H_2O$) ein ifses, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver, in tem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und Alkohol wer löslich; das *Silbersalz* grofse, weifse, perlmutterglänzende ittchen; *Monobrompseudocumolsulfamid* lange, feine, zu Warzen einte, bei 187 bis 188° schmelzende Nadeln. Durch Zersetzen Sulfosäure mit überhitztem Wasserdampf bei 200 bis 215° d das isomere *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, {}_{3[4]}, Br_{[3]})$, als farbloses, bei 226 bis 229° siedendes Oel erhal-, welches beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wieder selbe Sulfosäure liefert. Isomeres *Monobromdinitropseudocumol*, $CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[3]}, NO_{2[5]}, NO_{2[6]})$, analog der obigen Ver-dung erhalten, bildet lange, schwach gelb gefärbte, in Alkohol r schwer lösliche, bei 180 bis 181° schmelzende Nadeln. *ramethylbenzol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, entsteht beim itzen des *Monobrompseudocumols* mit Jodmethyl und Natrium Benzollösung im Autoclaven bei 150°. Die entstandenen lenwasserstoffe werden fractionirt destillirt, und der bei bis 210° siedende Antheil zur Reinigung in die Sulfo-re übergeführt. Das derart gewonnene *tetramethylbenzolsulfo-re Natrium*, $C_6H(CH_3)_4SO_3Na . H_2O$, bildet in Wasser leicht iche, haarfeine Nadeln. *Tetramethylbenzolsulfamid*, $C_6H(CH_3)_4$ $-NH_2$, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht

löslich und krystallisirt in dicken, harten, zu Warzen vereinten, bei 177° schmelzenden Prismen. Das reine *Tetramethylbenzol*, aus dem Natriumsalz mit überhitztem Wasserdampf erhalten, bildet eine farblose, angenehm aromatisch riechende, zwischen 170 und 190° siedende Flüssigkeit. Das bei 73° schmelzende Brompseudocumol geht beim Lösen in rauchender Schwefelsäure in die *Monobrompseudocumolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[6]})$, über, welche mit 2 Mol. Wasser in harten, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Sulfamid* krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, glänzenden, büschelförmig vereinten, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln; das *Kaliumsalz* in farblosen Blättchen; das *Natriumsalz* in mikroskopischen Täfelchen; das *Kupfersalz* in schwach blau gefärbten Blättern; das *Baryumsalz* zeigt ein weifses Pulver. Die Salze sind sämmtlich in Wasser schwer löslich. Bei der Reduction des Natriumsalzes dieser *Monobrompseudocumolsulfosäure* mit Natriumamalgam entsteht die *Pseudocumolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{[4]3}, SO_3H_{[6]})$. Das *Baryumsalz* derselben bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, das *Natriumsalz* in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Silbersalz* ebenfalls schwer lösliche, weifse Blättchen. Das *Sulfamid*, durch Entbromen der Bromverbindung mit Natriumamalgam erhalten, ist in verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 178 bis 179° schmelzen.

Ad. Claus und Ad. Christ[1]) haben *gebromte p-Cymolsulfosäuren* dargestellt. Von den sechs nach der Benzolhypothese möglichen, einfach gebromten p-Cymolsulfosäuren entstehen zwei durch Sulfoniren des *o-Monobrom-p-cymols*, eine davon in sehr geringer Menge nur ein braunes, dickflüsssiges Oel bildend, die andere, welcher die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]})$ zukommt, in vorwiegender Menge auftretende in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend. Die wasserhaltige Säure schmilzt etwa bei 60° im Krystallwasser, die entwässerte Säure schmilzt bei 128°; sie ist in Wasser, Alkohol,

---

[1]) Ber. 1886, 2162.

ether, Eisessig leicht löslich. Die Salze besitzen bis auf das ilbersalz grofse Krystallisationsfähigkeit. Das *Sulfochlorid* wird us Aether in grofsen, farblosen, prismatischen, bei 82° schmelenden Krystallen erhalten. Das *Sulfamid* krystallisirt aus lkohol in farblosen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Die äure ist identisch mit der von Kelbe und Koschnitzky[1] ls *α-Monobromcymolsulfosäure* bezeichneten Säure. Die Verıche, diese *Bromcymolsulfosäure* zu entbromen, um dadurch ı der *p-Cymol-m-sulfosäure* zu gelangen, hatten nicht sehr instigen Erfolg; es waren sehr bedeutende Mengen Natriumnalgam nöthig, um nur einige Gramm der Säure zu entbromen. ei dem umgekehrten Versuche, diese p-Cymol-m-sulfosäure in ässeriger Lösung mit *Brom* zu behandeln, um *m-Monobromcymol* ı gewinnen, konnte kein ganz reines Product erhalten werden. asselbe destillirte ununterbrochen bei 220 bis 250° über. Der i 220 bis 230° siedende Antheil wurde der Sulfonirung mit ıchender Schwefelsäure unterworfen und dabei zwei neue, ıum krystallisirende Sulfonsäuren erhalten, deren Untersuchung ›ch nicht beendet ist. Eine weitere *Monobromcymolsulfosäure* rd bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung r p-Cymol-m-sulfosäure durch directe Bromirung gebildet. e krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 180° schmelzenden ättchen und ist unzweifelhaft verschieden von der durch Sulforen des o-Bromcymols erhaltenen und oben beschriebenen *o-Monoom-p-cymol-(5)-sulfosäure.* Hiernach tritt beim Bromiren der mol-m-sulfosäure, das Bromatom nicht in die p-Stellung, sondern die m-Stellung der Sulfogruppe gegenüber, so dafs in dieser Säure e *(5)-Monobrom-p-cymol-(3)-sulfosäure* repräsentirt sein wird.

W. Kelbe und M. Koschnitzky[2]) liefsen *Brom* auf *Cymolsulfosäure* in wässeriger Lösung bei 40 bis 50° einrken. Es schied sich ein schweres Oel ab, welches von der sserigen Lösung getrennt wurde. In dieser letzteren fand h eine Monobromcymolsulfosäure, die als *β-Monobrommolsulfosäure* bezeichnet wurde. Es wurden einige Salze und

[1]) Ber. 1886, 1732; auch dieser JB., weiter unten. — [2]) Ber. 1886, 1730.

das Sulfamid dieser Säure dargestellt. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br, SO_{3[2]})]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln; das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br, SO_3K_{[2]}) . H_2O$, farblose, leicht lösliche Nadeln; das *Kupfersalz*, $[C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_3)]_2Cu . 12H_2O$, hellblaue Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_2NH_2)$, sternartig gruppirte, bei 152° schmelzende Nadeln. Aus dem Kaliumsalz liefs sich ein *Monobromcymol* als farbloses, bei 225° siedendes Oel abspalten, welches sich als das *zweite* Bromcymol, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, CH_{7[4]})$, erwies. Das beim Bromiren der Cymolsulfosäure erhaltene schwere Oel giebt bei der Destillation mit Wasserdampf gewöhnliches *Monobromcymol*, welches, in rauchender Schwefelsäure gelöst, eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, als *α-Monobromcymolsulfosäure* bezeichnete Säure liefert. Das *Calciumsalz* der letzteren bildet glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, ebenso das *Kaliumsalz*; das *Kupfersalz* bläulichweifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_2NH_2)$, krystallisirt aus Wasser in feinen, bei 187,5° schmelzenden Nadeln. Die α-Monobromcymolsulfosäure giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak eine Cymolsulfosäure, deren Amid bei 145° schmilzt. Danach ist diese Säure die bisher nicht bekannte zweite *Cymolsulfosäure* von der Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, SO_3H_{[3]})$. Die Constitution der beiden *Monobromcymolsulfosäuren* wird derart angenommen, dafs der *β-Säure* die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[2]})$ und der *α-Säure* die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]})$ zugeschrieben wird.

W. Kelbe und N. v. Czarnomski[1]) studirten die Einwirkung von Brom und Wasser auf die *α-m-Isocymolsulfosäure* und suchten die Constitution der α- und *β-m-Isocymolsulfosäure*[2]) aufzuklären. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der α-m-Isocymolsulfosäure entstehen, neben Schwefelsäure und Bromwasserstoff, *α-Monobrom-m-isocymol* und *β-Monobrom-m-isocymolsulfosäure* nach den Gleichungen: $C_{10}H_{13}SO_3H + Br_2 + H_2O = C_{10}H_{13}Br + H_2SO_4 + HBr$ und $C_{10}H_{13}SO_3H$

1) Ann. Chem. 235, 272. — 2) JB. f. 1883, 544 und f. 1884, 1338.

$Br_2 = C_{10}H_{12}(Br, SO_3H) + HBr$. Bei der Bromirung darf die mperatur 40° nicht übersteigen. Die von dem α-Brom-m-cymol getrennte β-Brom-m-isocymolsulfosäure wird in das *eisalz* übergeführt. Dasselbe, $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Pb . H_2O$, ist in ſsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer, am chtesten löslich in 50procentigem Alkohol und krystallisirt in inen weiſsen Nadeln. Das *Baryumsalz* bildet farblose, kleine ittchen; das *Kupfersalz* ($+ 4H_2O$) glänzende, grüne Blättchen; s *Kaliumsalz* ($+ H_2O$) weiſse, lange, seideglänzende Nadeln. s *Sulfamid*, $C_{10}H_{12}(Br, SO_2NH_2)$, durch Ueberführen des Kaliumzes mittelst Phosphorchlorid in das Sulfochlorid und Behandeln selben mit Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in inen, undurchsichtigen, bei 162° schmelzenden Blättchen, aus procentigem Alkohol in groſsen, durchsichtigen, breiten Nadeln. *Monobrom-m-isocumolsulfosäure* wird durch Auflösen von α-Brom-cymol in dem anderhalbfachen Volum rauchender Schwefelre erhalten. Sie krystallisirt in dünnen, langen Nadeln, ist r hygroskopisch, schmilzt zwischen Flieſspapier getrocknet bei , über Schwefelsäure getrocknet erst bei 126°. Das *Baryum-z* ($+ 7H_2O$) krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln; das *pfersalz* ($+ 7H_2O$) in kleinen grünen Warzen; das *Kaliumsalz* H_2O) in kleinen Nadeln; das *Sulfamid* erscheint aus Alko- in durchsichtigen, kleinen, bei 170,5° schmelzenden Nadeln. reine *α-Monobromisocymol* wird durch trockene Destillation α-bromisocymolsulfosaurem Ammonium erhalten; es bildet fast farblose, stark lichtbrechende, bei 225° siedende Flüssig-. *Dibromcymol*, $C_{10}H_{12}Br_2$, entsteht durch Einwirkung von m auf die wässerige Lösung der α-Bromcymolsulfosäure. Die mirung erfolgt hier erst bei einer Temperatur von 80°. Das e Dibromcymol besitzt schwach gelbe Farbe, ist ziemlich k lichtbrechend und siedet bei 272 bis 273°. Bei der Einkung von Natriumamalgam auf *α-monobromisocymolsulfosaures rium* in alkoholischer Lösung wird *β-cymolsulfosaures Natrium* ildet, welches in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt, in sser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Das *Baryum-*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 8H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln; das

Kupfersalz, $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu]_2 . 7H_2O$, in grün gefärbten Warzen. Das *β-Cymolsulfamid*, $C_{10}H_{13}SO_2-NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen Warzen, aus Wasser in kleinen Nadeln und schmilz bei 162°. — Eine andere Reihe *β-cymolsulfosaurer Salze* wurde durch Lösen von *m-Isocymol* in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Die beiden hierbei entstehenden Sulfosäuren werden durch ihre Baryumsalze getrennt. Das Salz der α-Säure löst sich viel schwieriger als das der β-Säure. Das *β-cymolsulfosaure Baryum*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 8H_2O$, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in Nadeln; das *Kupfersalz* ($+ 3^1/_2 H_2O$) krystallisirt in zu Warzen vereinten grünen Nadeln; das *Natriumsalz* ($+ 3H_2O$) ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser löslich, es erscheint gleichfalls in Nadeln. *β-Cymolsulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, wird durch Behandeln der freien Säure mit Phosphorchlorid und dann mit Ammoniak erhalten; es krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 162° und ist mit demjenigen der entbromten Säure identisch. Das *Bleisalz* ($+ 8H_2O$) bildet weifse Blättchen; das *Calciumsalz* ($+ 5^1/_2 H_2O$) weifse Nadeln. Bei der Bromirung von *β-m-Isocymolsulfosäure* entsteht eine Bromcymolsulfosäure, welche mit der durch Auflösen von α-Bromcymol in Schwefelsäure gebildeten *α-Monobromcymolsulfosäure* identisch ist. Sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden, durchsichtigen Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_3H) . 3H_2O$ entspricht. Nachdem die Constitution des α-Bromcymols schon früher von Kelbe[1]) durch seine Ueberführung in Jacobsen's[2]) Brom-m-toluylsäure festgestellt war, wurde in gleicher Weise die Constitution des *β-Monobromcymols* zu ermitteln versucht. Durch Bromiren von α-m-isocymolsulfosaurem Kalium wurde *β-monobrom-m-isocymolsulfosaures Kalium* erhalten, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen reines β-Bromcymol lieferte. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, bei 224° siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Beim Nitriren mit verdünnter Salpetersäure bei

---

[1]) JB. f. 1882, 446 f. — [2]) JB. f. 1881, 786.

5° ging dasselbe in eine Brom-m-toluylsäure über, welche h als identisch mit Jacobsen's[1]) *β-Monobromtoluylsäure* wies.

H. E. Armstrong und W. O. Wynne[2]) setzten die Unter- chung von Armstrong und Graham[3]) über die Einwirkung n Schwefelsäure auf *Naphtalin* fort und studirten die Ein- rkung von Chlorsulfosäure auf *Naphtalin-α-* und *β-sulfosäure*. enn 1 Mol. Naphtalin und 1 Mol. Chlorsulfosäure auf einander rken, entsteht nur *Naphtalin-α-monosulfosäure*. Bei der An- ndung von 2 Mol. Chlorsulfosäure ensteht eine *Disulfosäure*, rschieden von den beiden Disulfonsäuren von Ebert und erz[4]), deren *Sulfochlorid* bei 184° schmilzt und welche mit osphorchlorid γ-Dichlornaphtalin giebt. Wahrscheinlich ist die ure daher die α_1-α_4-Modification, sie wird als *γ-Naphtalin- ulfosäure* bezeichnet. Das *Blei-*, *Calcium-* und *Baryumsalz* neln den correspondirenden Salzen von Ebert und Merz' säure; das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind weniger löslich als gleichen Salze von Ebert und Merz' α-Säure. *Naphtalin- β-disulfosäure* entsteht bei der Einwirkung von 3 Mol. Chlor- fosäure auf 1 Mol. Naphtalin-β-monosulfosäure. Das *Baryumsalz* $H_6(SO_3)_2Ba . 4 H_2O$, und das Kaliumsalz ähneln den correspon- enden β-Monosulfaten; das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(SO_3Na)_2 . 7 H_2O$, let lange Nadeln; das *Sulfochlorid* krystallisirt in kurzen, bei bis 129° schmelzenden Prismen.

Dieselben[5]) berichteten über die Einwirkung von Brom *Naphtalinsulfosäuren*. Bei der Einwirkung von Brom auf das *liumsalz* von Ebert und Merz' *Naphtalin-β-disulfosäure*[6]) ielten Sie in gelben Tafeln krystallisirendes *dibromnaphtochinon- fosaures Kalium*, $C_{10}H_3Br_2(O_2)SO_3K$. Ein *isomeres*, in gelben leln krystallisirendes Salz wurde aus der *α-Disulfosäure* von ert und Merz[6]) erhalten. *Naphtalin-β-monosulfosaures Kalium* rde zuerst in das *Dibromsulfonat* von Jolin[7]) und weiter in

[1]) JB. f. 1881, 786. — [2]) Chem. News 54, 255. — [3]) JB. f. 1882, 430 f. B. f. 1875, 647; f. 1876, 669 ff. — [5]) Chem. News 54, 256. — [6]) JB. f. , 671. — [7]) JB. f. 1877, 414.

Tetrabromnaphtalinsulfonat, *gebromtes Chinonsulfonat* und *Tetrabromnaphtochinon* verwandelt. Das β-Disulfonat (?) ergab anfangs ein, dem aus der β-Monosulfonsäure isomeres *Dibrommonosulfonat*, bei der weiteren Bromirung dieselben Producte wie diese Säure. *Naphtalin-α-monosulfosäure* liefert als Hauptproduct der Bromirung *Dibromnaphtalin*. Das γ-*Disulfonat* gab bei der Bromirung *Dibrommonosulfonat*, *Dibromchinonsulfonat*, *Dibromnaphtochinon* und *Hexabromnaphtalin*. Hiernach scheint eine α-Sulfogruppe leicht durch Brom ersetzt zu werden, dagegen widersteht eine β-Sulfogruppe der Ersetzung durch Brom, bis der Kern, in welchem sie sich befindet, der Oxydation unterliegt.

K. Arnell[1]) hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-*Monochlornaphtalin* untersucht. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf β-Monochlornaphtalin ein, wohl aber ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Das Product wird in Wasser gegossen und die Lösung mit Bleicarbonat gesättigt. Man erhält ein schwer und ein leicht lösliches Bleisalz einer *Sulfosäure*. Diejenige *des schwer löslichen Bleisalzes* giebt ein in kleinen Tafeln krystallisirendes *Kaliumsalz* von der Formel $C_{10}H_6ClSO_3K$. Dasselbe geht durch Phosphorchlorid in das *Chlorür*, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, über, welches aus Benzol in strahligen Prismen krystallisirt und bei 108,5 bis 109,5° schmilzt. Phosphorchlorid verwandelt dieses Chlorür in ein bei 135° schmelzendes *Dichlornaphtalin*. Die Säure des leicht löslichen Bleisalzes giebt ein in rhombischen Schuppen krystallisirendes *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6ClSO_3K$. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba . 4 H_2O$, ist schwer löslich und bildet perlmutterglänzende Schuppen. Das *Chlorid*, $C_{10}H_6ClSO_2{-}Cl$, krystallisirt in länglichen Nadeln, schmilzt bei 129° und wird durch Phosphorchlorid in ein bei 61,5° schmelzendes *Dichlornaphtalin* umgewandelt.

P. T. Clève[2]) berichtete über eine neue *Mononitronaphtalin-β-sulfosäure*. Das *Natriumsalz* der *Naphtalin-β-sulfosäure* wurde zu dem Ende nitrirt, aus dem Product das Baryumsalz dargestellt und dieses mit Wasser extrahirt. Das in den ersteren Krystallisationen

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). — [2]) Ber. 1886, 2179.

ei erhaltene Salz wurde in das Kalisalz verwandelt und dieses las Chlorid übergeführt. Beim Umkrystallisiren des Chlorids den zwei Arten von Krystallen erhalten, die durch Schlämmen ennt wurden. Die gröfseren Krystalle erwiesen sich als das orid der Nitronaphtalin-β-sulfosäure. Die kleineren, feineren, 140° schmelzenden Nädelchen gaben beim Kochen mit sser eine neue Säure, welche als *γ-Mononitronaphtalinsulfo-re*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_3H)$, bezeichnet wurde. Sie ist eine leicht che Masse von gelber Farbe, treibt Kohlensäure aus Carbo-n aus und bildet schwer lösliche Salze. Das *Kaliumsalz* et feine, biegsame Nädelchen, das *Silbersalz* wie das *Baryum-* ($+ 3 H_2O$) blafsgelbe Nädelchen, das *Bleisalz* ($+ 3 H_2O$) liche Nadeln, das *Doppelsalz* mit *Bleiacetat*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_3$ $-CO_2-CH_3)$, weifsliche Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_6(NO_2,$ $-C_2H_5)$, krystallisirt in blafsgelben, feinen, in Alkohol schwer chen, bei 114° schmelzenden, das *Chlorid*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_2Cl)$, lafsgelben, bei 139,5° schmelzenden, das *Amid*, $C_{10}H_6(NO_2,$ $NH_2)$, in feinen, langen biegsamen, bei 225° schmelzenden eln. *γ-Monoamidonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NH_2, SO_3H)$, h Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten, bildet ie, gelbe, schwer lösliche Nadeln. Beim Erhitzen des *ononitronaphtalinsulfochlorids* mit Phosphorchlorid wurde ein veifsen, bei 61° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes *lornaphtalin* erhalten, welches demnach denselben Schmelz-t besitzt, wie das aus der δ-Nitronaphtalinsulfosäure erhaltene lornaphtalin [1]). Beide Nitronaphtalin-β-sulfosäuren geben dasselbe Dichlornaphtalin, wonach im einen oder anderen eine molekulare Umlagerung angenommen werden mufs.

H. E. Armstrong und S. Williamson [2]) untersuchten *ononitro-*, *α-Monobrom-* und *α-Monochlornaphtalinsulfosäure.* fanden, dafs *α-Mononitronaphtalinsulfosäure*, welche Clève [3]) h Behandeln von Nitronaphtalin mit rauchender Schwefel-erhalten hatte, ebenso leicht bei Anwendung von gewöhn-r Schwefelsäure oder von Chlorsulfonsäure entsteht. Das

1) JB. f. 1878, 857. — 2) Chem. News 54, 256. — 3) JB. f. 1875, 648.

Kaliumsalz ist gegen Brom sehr beständig, ein gut charakterisirtes Product konnte bei dieser Reaction nicht erhalten werden. Bei der Destillation mit Kaliumdichromat und Salzsäure ergab es ein bei 111° schmelzendes *Monochlornitronaphtalin* und ein bei 85° schmelzendes *Dichlornitronaphtalin*. In analoger Weise wurde mittelst Kaliumdichromat und Bromwasserstoffsäure ein *Dibromnitronaphtalin* erhalten. Wird *Monobromnaphtalin* mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure sulfonirt, so entsteht neben der α_1-α_4-*Bromnaphtalinsulfosäure* eine *isomere* Säure, deren Salze viel löslicher sind wie die der (1:4)-Säure, und deren *Sulfochlorid* in langen, bei 151° schmelzenden Prismen krystallisirt. Beim Sulfoniren von *Monochlornaphtalin* mit Chlorsulfonsäure entsteht gleichfalls eine der (1:4)-Säure *isomere Säure*, deren Salze leicht löslich sind und deren *Sulfochlorid* kurze, dicke, bei 127° schmelzende Prismen bildet. *(1:4)-Monochlornaphtalinsulfosäure* wird leicht von Brom, ebenso *(1 : 4)-Monobromnaphtalinsulfosäure* leicht von Chlor angegriffen; beide ergeben das bei 67° schmelzende *(1 : 4)-Monochlorbromnaphtalin* von Guareschi [1]). Das Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf *(1 : 4)-Monobromnaphtalinsulfosäure* ist bei 81° schmelzendes *Dibromnaphtalin*, ein geringer Theil wird in *Dibromnaphtochinonsulfonat* verwandelt.

O. N. Witt [2]) berichtete über eine Untersuchung der verschiedenen bekannten, vom *α-Naphtylamin* sich ableitenden isomeren Sulfosäuren. Er unterwarf folgende drei Säuren, die von Piria [3]) durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin dargestellte *Naphtionsäure*, die von Neville und Winther [4]) durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180 bis 200° erhaltene *Monoamidonaphtalinsulfosäure* und schliefslich die aus Naphtylamin und überschüssiger Schwefelsäure bereitete *Naphtylaminsulfosäure* einer eingehenden Prüfung, wodurch die Identität dieser drei Säuren zweifellos nachgewiesen wurde. Ein gleiches Resultat lieferte die von Groth und Lehmann angestellte krystallographische

[1]) JB. f. 1885, 763. — [2]) Ber. 1886, 55. — [3]) JB. f. 1850, 500. — [4]) JB. f. 1880, 919 (Monoamidonaphtylsulfosäure).

tersuchung der Natriumsalze der drei Säuren. Die Krystalle d monosymmetrisch, Combination $A = (100) \infty P \infty, i = (011) \mathcal{P} \infty$, $= (\bar{1}11) P$. Für diese Säure schlägt Witt vor, den Namen *phtionsäure* beizubehalten. — In einer zweiten Abhandlung [1]) gte Er, dafs bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Naphtylamin nicht diese *Naphtionsäure*, sondern eine *isomere* ire erhalten wird. Scharf getrocknetes und gepulvertes salzres *α-Naphtylamin* wurde portionsweise unter Eiskühlung in chende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt getragen, die Reactionsmasse auf Eis gegossen, die dadurch eschiedene rohe Säure abfiltrirt und durch das Calcium- und riumsalz gereinigt. Aus letzterem fällen Säuren die freie ire in schneeweifsen, käsigen Flocken aus. Die Säure löst ziemlich leicht in heifsem Wasser, sie besitzt die vierfache lichkeit der Naphtionsäure und ist im Gegensatz zu dieser serfrei. Ihr *Baryum-*, *Calcium-*, *Natrium*salz sind sehr leicht ich in Wasser und krystallisiren in schneeweifsen, perlmutternzenden, weichen Blättchen. Sie verwittern leicht und veren beim Stehen im Exsiccator schon ihr Krystallwasser, rend die Salze der Naphtionsäure dasselbe erst über 100° C. lieren. Für diese der Naphtionsäure isomere *α-Naphtylamin-fosäure* schlägt Witt den Namen *Naphtalidinsulfosäure* vor. drittes *Isomere* bezeichnete Er schliefslich die von Clève [2]) ch Reduction derjenigen Nitronaphtalinsulfosäure, deren orid bei 113° C. schmilzt, erhaltene *Amidonaphtalinsulfosäure*.

In einer dritten Abhandlung suchte O. N. Witt [3]) die durch ève [4]) für die *Naphtionsäure* wahrscheinlich gemachte α1-α2-llung auf anderem Wege zu bestätigen, von der Annahme gehend, dafs bei dieser Constitution der Naphtionsäure die ihr abgeleiteten Azokörper bei der Reduction die Sulfosäure o-Naphtylendiamins liefern müfsten, welche wiederum in noxalinderivate überzugehen vermöchte. Zu dem Ende wurde *Congoroth*, das Einwirkungsproduct von *Tetrazodiphenylchlorid* *Naphtionsäure*, durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniaka-

[1]) Ber. 1886, 578. — [2]) JB. f. 1875, 648 ff. — [3]) Ber. 1886, 1719. — [4]) JB. 876, 676.

lischer Lösung in *Diamidonaphtalinsulfosäure* übergeführt, und zur Umwandlung derselben in ein Chinoxalin die aus 7 g reinem Congoroth bereitete Sulfosäurelösung mit Essigsäure versetzt, bis fast zum Sieden erhitzt und mit einer heifsen Lösung von 4 g *Phenanthrenchinon* in der nöthigen Menge Natriumdisulfitlösung unter Zusatz von Natriumacetat vermischt. Das in feinen, citronengelben Nadeln ausfallende Product erwies sich als *Natriumsalz* einer *Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure*, $C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$, welches in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich ist. Die Krystalle verlieren schon unter 100° Krystallwasser, sind entwässert lebhaft orangegelb gefärbt. Verdünnte Säuren fällen aus der Salzlösung die freie Sulfosäure in orangerothen Flocken. Durch rauchende Salpetersäure wird eine *Nitrosulfosäure* erhalten, deren Salze amorph zu sein scheinen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz mit violetter Farbe, die violette Lösung wird beim Erhitzen gelb unter Bildung einer höher sulfirten Substanz. Bei der trockenen Destillation wird das Salz gespalten, das freie Chinoxalin sublimirt, welches sich als identisch erwies mit dem schon bekannten *Diphenylennaphtochinoxalin*. Die Entstehung dieses Chinoxalinderivats beweist, dafs die bei Reduction des *Congoroths* entstehende Sulfosäure den o-Diaminen angehört, wodurch die Stellung der Seitenketten im Congoroth selbst präcisirt und die $\alpha1$-$\alpha2$-Stellung der *Naphtionsäure* bestätigt wird.

S. Forsling[1]) erhielt eine *β-Naphtylaminsulfosäure* durch Mischen von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf 140°. Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weifsen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K$, krystallisirt in mikroskopischen wasserfreien Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$ $.4H_2O$, verliert schon beim Stehen im Exsiccator das gesammte Wasser. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung von Alkohol und Aether, worin β-Naphtylaminsulfonsäure auf-

---

[1]) Ber. 1886, 1715.

schlämmt war, wurde eine *Diazoverbindung*, $C_{10}H_6(SO_3)N_2$, als ikrokrystallinisches Pulver erhalten. Durch Kochen mit conntrirter Salzsäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und handeln des Kalisalzes mit Phosphorchlorid liefs sich aus r Diazoverbindung ein bei 128 bis 129° schmelzendes *β-Chlorphtalinsulfochlorid* erhalten, welches ohne Zweifel identisch mit dem von K. Arnell [1]) aus der β-Chlornaphtalinsulfonsäure rgestellten *β-Monochlornaphtalinsulfochlorid*, dessen Schmelznkt Er auf 129° angiebt.

Nach J. E. Alen [2]) bildet sich *α-Oxazonaphtalin-α-sulfosäure* im halbstündigen Erhitzen von α-Nitro-α-naphtalinsulfosäure 7 g) mit einer Lösung von 50 g Kali in Alkohol von 95 Proc. s Product wird in kochendem Wasser gelöst und so das *liumsalz* der Oxazonaphtalinsulfosäure, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OK_2 . H_2O$, halten. Dasselbe ist in heifsem Wasser ziemlich löslich; es krylisirt in rhombischen Tafeln. Das *Natriumsalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3$ $)_2ONa_2 . 2 H_2O$, krystallisirt ebenfalls in Tafeln, die in Wasser mlich löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OBa . H_2O$, ein wenig lösliches Krystallpulver. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6$ $O_3{=}N)_2OCa . 2 H_2O$, bildet kleine, wenig lösliche Schuppen. s *Bleisalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OPb . 2 H_2O$, krystallisirt in mikropischen, wenig löslichen Tafeln. Die freie *Säure*, durch Zerzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, erscheint kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln, in Schwefelsäure löst sie h mit violetter Farbe.

H. E. Armstrong und F. W. Streatfield [3]) wiederholten Versuche von Armstrong und Graham [4]) über die Brorung von *β-Naphtolsulfosäure*. Sie wiesen nach, dafs das Endduct *Naphtochinonbromhydroxysulfonat*, $C_{10}H_3Br(O_2)(OH)SO_3K$, l nicht, wie früher angenommen, *Bromoxylnaphtachinonsulfonat* Das gelbe Nebenproduct, welches erhalten wird, ist *Dibromlroxynaphtachinon*, $C_{10}H_3Br_2(O_2)OH$. Endlich als drittes Product d noch *Tetrabromnaphtol* hierbei gebildet.

---

[1]) Dieser JB., S. 1578. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). — hem. News 54, 256. — [4]) Vgl. Armstrong, JB. f. 1882, 429 f.

Ad. Claus und O. Schmidt[1]) versuchten im Anschluſs an die früheren Untersuchungen über die Naphtolmonosulfosäuren[2]) auch die Frage nach der Constitution der *β-Naphtol-β-disulfosäure* mittelst der Phosphorpentachlorid-Reaction zu lösen. Wird *β-naphtol-β-disolfosaures Natrium* mit Phosphorchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, so geht die Reaction nur bis zur Bildung von *β-Naphtoldisulfochlorid*, welches ein gelbrothes bis röthlichbraunes Oel bildet, ohne jede Spur von Krystallisationsfähigkeit. Dasselbe liefert ein ebenfalls nicht krystallisirendes *Amid*. Erhitzt man jedoch β-naphtol-β-disulfonsaures Natrium mit mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid, so entstehen in vorwiegender Menge Phosphorsäureester. Erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr über 200° werden *Dichlornaphtol* und *Trichlornaphtalin* gebildet, denen *Di-* und *Tetrachlornaphtalin* in geringer Menge beigemengt sind. Das *Dichlornaphtol*, $C_{10}H_5Cl_2 . OH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das der β-Naphtol-β-disulfonsäure entsprechende *Trichlornaphtalin*, $C_{10}H_5Cl_3$, ist in kaltem Alkohol wenig, in heiſsem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich und krystallisirt in feinen weiſsen, bei 90° schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist weder identisch mit dem von Atterberg[3]) noch auch mit dem von Claus und Knyrim[4]) erhaltenen Trichlornaphtalin, welche letztere beide aber wahrscheinlich identisch sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,16 im geschlossenen Rohr auf 210° wird das neue Trichlornaphtalin leicht zu einer *Dichlorphtalsäure*, $C_8H_4Cl_2O_4$, oxydirt, welche nicht in feste krystallisirte Form übergeführt werden konnte, sondern eine hellgelbe, halbflüssige Masse von honigartiger Consistenz bildete. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Baryumsalz* krystallisiren gleichfalls nicht, das *Silbersalz* bildet einen in heiſsem Wasser ziemlich leicht löslichen, an der Luft sich schnell schwarz färbenden Niederschlag. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das

---

[1]) Ber. 1886, 3172. — [2]) JB. f. 1885, 1604 und 1606. — [3]) JB. f. 1876, 406 f. — [4]) JB. f. 1885, 1606.

richlornaphtalin* zunächst in *Trichlor-α-naphtochinon* übergeführt, elches aber leicht weiter zu einer *Monochlorphtalsäure* oxydirt ird. Dieses Trichlor-α-naphtochinon giebt mit Anilin ein *ichlornaphtochinonanilid*, $C_{10}H_3Cl_2O_2-NH-C_6H_5$, welches in asser und Aether fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und dunkelrothvioletten, bei 228° schmelzenden Krystallblättchen blimirt. Hierdurch steht fest, dafs in dem Trichlornaphtalin in Chloratom in α-Stellung steht, sondern dafs ihm die Stellung -β_2-β zukommt.

Die Frankfurter Anilinfarbenfabrik von Gans und Comp.[1] fs sich ein Verfahren zur Darstellung einer *β-Naphtol-γ-sulfosäure* aus β-Naphtylamindisulfosäure patentiren. Durch lfuriren mit rauchender Schwefelsäure wird die *β-Naphtylamin-nosulfosäure* in die *Disulfosäure* übergeführt, diese diazotirt d die Diazoverbindung langsam in siedendes Wasser mit 2 bis Proc. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Nach beendeter Stick-ffentwickelung enthält die Lösung die freie β-Naphtol-γ-ulfosäure, welche entweder als Kaliumsalz abgeschieden, oder mittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird. Die ıre bildet mit Diazoverbindungen eigenthümliche *Farbstoffe*.

Ad. Claus und P. Mielcke[2]) untersuchten *α-Naphtol-ulfosäure* und *α-Naphtoltrisulfosäure* zur Entscheidung der ıge, an welchen Stellen die Sulfogruppen bei Bildung der den Säuren in das α-Naphtol eingetreten sind. Durch Erhitzen α-Naphtol mit dem fünffachen Gewicht rauchender Schwefel-re entsteht ein Gemisch beider Sulfosäuren, die am leichtesten ch ihre Chloride getrennt werden. Die Reactionsmasse wird da-in Wasser gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, das so er-tene Gemisch der rohen Kaliumsalze mit dem doppelten Gewicht sphorchlorid auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct mit her und Wasser behandelt. Das *α-Naphtoldisulfochlorid* ist Aether leicht löslich und bildet einen hell rothbraun gefärbten up, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden

---

[1]) Dingl. pol. J. 260, 48 (Patent); Ber. (Ausz.) 1886, 277 (Patent). — er. 1886, 1182.

konnte. Das *α-Naphtoltrisulfochlorid* ist in Aether nur seh wenig löslich und bildet kleine glänzende, farblose Krystall blättchen, die in Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich sin nicht unzersetzt schmelzen. Um das α-Naphtoldisulfochlorid das entsprechende Trichlornaphtalin überzuführen, sind 3 M Brom erforderlich. Das so erhaltene *Trichlornaphtalin* bild farblose, in Chloroform, Aether und heifsem Alkohol leicht löslic Nadeln vom Schmelzpunkte 82°; es ist identisch mit dem v Faust und Saame[1]) aus α-Chlornaphtalintetrachlorid erhalten Trichlornaphtalin. Anscheinend kommt ihm die Structur α_1-α_2 zu, eine definitive Entscheidung darüber fehlt aber noch. Z Darstellung des *Tetrachlornaphtalins* wird das α-Naphtoltrisul chlorid mit etwas weniger als dem doppelten Gewicht Phosph chlorid im geschlossenen Rohr auf 210 bis 220° erhitzt. D Tetrachlornaphtalin wird derart in farblosen, federartig gruppirt Nadeln erhalten, die bei 140° schmelzen, es ist unlöslich Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifs Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Bei der Oxydation w es in *α-Dichlor-α-naphtochinon* übergeführt. Danach steht f dafs im Gegensatz zum β-Naphtol die Sulfonirung beim α-Naph an der gleichen Seite des Naphtalinkerns bis zur Substituti sämmtlicher daselbst vorhandener Wasserstoffatome vor sich ge Beim Erhitzen von *α-Naphtoltrisulfochlorid* mit überschüssig Phosphorchlorid wird *Perchlornaphtalin*, $C_{10}Cl_8$, erhalten, welc feine farblose, bei 202° schmelzende Nadeln bildet.

Th. Carnelley und J. Schleselman[2]) berichteten ü *Amidodiphenylsulfosäure* und vom *Diphenyl* sich ableitende A *farbstoffe*. Die *p-Monoamidodiphenylsulfosäure* wurde durch hitzen von *Monoamidodiphenyl* (1 Thl.) mit concentrirter Schwe säure (4 Thln.) auf 130° erhalten; sie ist unlöslich in Was und schmilzt unter Zersetzung über 300°. Das *Natriums* $C_{12}H_8(NH_2)SO_3Na . 2H_2O$, bildet farblose, in Wasser zieml schwer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_{12}H_8(NH_2)SO_3]_2$ $. 4H_2O$, krystallisirt in ebenfalls in Wasser wenig löslichen na

---

[1]) JB. f. 1869, 483 f. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 380.

-migen Krystallen. Die von der Amidodiphenylsulfosäure ab-leiteten *Farbstoffe* wurden folgendermafsen erhalten: Die lfosäure aus 2 g Amidodiphenyl wurde mit 2 ccm concentrirter lzsäure und 20 ccm Wasser versetzt und mit einer Lösung von Kaliumnitrit in 3 ccm Wasser diazotirt. Hierzu wurde dann mählich eine alkalische Lösung des betreffenden Phenols gefügt, lche durch Lösen von 0,6 g *Phenol*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, oder 1 g α- oder *β-Naphtol* in 5 ccm Wasser unter Zusatz von g in möglichst wenig Wasser gelöstem Natriumcarbonat bereiten war. *Phenol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $-C_6H_4-N=N-C_{12}H_8-SO_3Na$, ist ein bernsteingelber, in kaltem sser wenig, in heifsem Wasser leicht löslicher Niederschlag, Wolle und besonders Seide schön gelb färbt. Das *Baryum-* bildet einen gelbbraunen, in Wasser fast unlöslichen Nieder-lag. *Resorcin-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $(HO)_2=C_6H_3$ $=N-C_{12}H_8-SO_3Na$, ist ein tief ziegelrother, beim Trocknen braun werdender Niederschlag, der Wolle und Seide orange- färbt. Das *Barymsalz* ist ein dunkelbrauner, unlöslicher lerschlag. *Hydrochinon-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $)_2=C_6H_3-N=N-C_{12}H_8-SO_3Na$, ist auch in kaltem Wasser serst leicht löslich, so dafs der Farbstoff nicht in fester Form lten wurde. Die wässerige Lösung ist bernsteingelb und t Seide ebenso. Das *Barymsalz* ist ebenfalls leicht löslich Wasser. *α-Naphtol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $-C_{10}H_6-N=N-C_{12}H_8-SO_3Na$, ist ein tief röthlich brauner, fast arzer Niederschlag, färbt Wolle und Seide tief röthlich braun, löst sich auch in kaltem Wasser. *β-Naphtol-p-diazodi-ylsulfosaures Natrium*, $HO-C_{10}H_6-N=N-C_{12}H_8-SO_3Na$, ist ein er, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslicher, le und Seide glänzend roth färbender Niederschlag. Das *Ba-salz* bildet einen dunkelrothen, fast unlöslichen Niederschlag.

R. Otto und A. Rössing[1]) untersuchten das Verhalten der *ldisulfide* und *Alkyldisulfoxyde* (*Ester* der *Thiosulfosäuren*) n Kaliumsulfid. Die Alkyldisulfide gehen beim Erhitzen mit

) Ber. 1886, 3129.

einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung unter Bildung von Kalium polysulfid leicht und schnell in *Kaliummercaptide* über. So wi *Phenyldisulfid* in *Kaliumphenylmercaptid* übergeführt. $(C_6H_5)_2$ $+ 2K_2S = 2C_6H_5{-}KS + K_2S_2$. Ebenso konnten *p-Tolyldisulf* *Benzyldisulfid*, *Aethyldisulfid*, *Amyldisulfid* zu den entsprechend Mercaptiden reducirt werden. Kaliumdisulfid wirkt auf *Alkyl sulfide* in alkoholischer Lösung nicht ein. Während Kali Ester der Thiosulfonsäuren in *sulfosaure Salze* und *Alkyldisul* spaltet, verseift Kaliumsulfid sie leicht zu Mercaptiden u *thiosulfosauren Salzen*. So ergab *Thiobenzolsulfosäure-Phenyläth* (*Benzoldisulfoxyd*) beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsul Aethyldisulfid und *benzolsulfosaures Kalium*. Ganz analog las sich auch *p-Thiotolylsulfosäure-Tolyläther* (*Toluoldisulfoxyd*) u *Thioäthylsulfosäure-Aethyläther* (*Aethyldisulfoxyd*) durch Kaliu sulfid in alkoholischer Lösung verseifen.

R. Otto studirte im Verein mit C. Böttinger[1]) das Verhal von *Sulfobenzid* und *Sulfotoluid* gegen schmelzendes *Kali*. I Sulfobenzid zerfällt danach bei der Einwirkung von schmelzend Kali unter Bildung von schwefligsaurem Salze im wesentlic in Phenol und Diphenyl. Daneben entstehen in geringerer Me Phenylsulfid, Phenylmercaptan und andere nicht definirb Körper. Beim Schmelzen von *Sulfotoluid* mit Kali entsteh analog dem Sulfobenzid, im Wesentlichen schweflige Säu p-Kresol und *Diphenyl*.

R. Otto und J. Mühe[2]) haben *Sulfobenzid-m-monosul säure* untersucht. Die Säure entsteht beim Erhitzen molekula Mengen von Sulfobenzid und Schwefelsäurechlorhydrin auf 15 Das Product wird in Wasser gegossen, in das Baryum- u Bleisalz übergeführt und aus letzterem die Säure mit Schwe wasserstoff abgeschieden. Die Sulfobenzid-m-monosulfosäu $C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_4{-}SO_3H$, bidet eine faserig, krystallinische Mas die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether wie Ben unlöslich ist, unter 100° schmilzt und bei 120° 2½ Mol. Kryst wasser verliert. Das *Kaliumsalz* ($+ H_2O$) zeigt kleine, glänzen

---

[1]) Ber. 1886, 2425. — [2]) Ber. 1886, 2417.

ittchen; das *Natriumsalz* (+ 3 H_2O) kleine, zu Warzen vereinte deln; das *Calciumsalz* (+ 7 H_2O) weifse, schwachglänzende, in isser leicht lösliche Blättchen; das *Baryumsalz* (+ 4$^1/_2$ H_2O) Warzen vereinte, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln; s *Bleisalz* (+ 3$^1/_2$ H_2O) seidenglänzende Nadeln; das *Kupfersalz* 7$^1/_2$ H_2O) grünliche, blumenkohlartige, in Wasser und Alkohol cht lösliche Gebilde; das *Chlorid* in Alkohol und Benzol cht lösliche, bei 98 bis 99° schmelzende weifse Nadeln oder omben; das *Amid* kleine, fettglänzende, in Alkohol lösliche, 154° schmelzende Nadeln; das *Anilid* harte, in Benzol, kohol, Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 130 bis ° schmelzende Warzen. Der *Aethyläther* entsteht bei der iwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorid; er krystallisirt glänzenden, bei 89° schmelzenden Blättchen, ist leicht lös- i in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. r *Phenyläther* bildet kleine, weifse, undeutliche, bei 106° melzende, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche rstalle. Die Constitution der *Sulfobenzidmonosulfosäure* als tasäure wurde dadurch nachgewiesen, dafs das aus ihr ent- iende Phenylsulfon sich als identisch herausstellte mit dem der *m-Benzoldisulfosäure* durch Erhitzen mit *Benzol* bei genwart von Phosphorsäureanhydrid sich bildenden *Phenylsulfon.* iselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig wer löslich und krystallisirt in undeutlichen, mikroskopischen, 190 bis 191° schmelzenden Nadeln. Die *Sulfobenzidmonosulfo-re* giebt beim Behandeln mit Chlor, ebenso bei der Einwirkung Phosphorchlorid gechlorte Benzole; Brom sowie nascirender sserstoff wirken nicht ein; Kaliumpermanganat zerstört sie ständig. Zu erwähnen ist noch, dafs nach Messungen von ebig das *Chloranhydrid* der *Benzol-m-disulfosäure* mono-metrisch krystallisirt. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c$ 1,1991 : 1 : 0,8688; $\beta = 85^0 44'$; die Krystalle sind dick, tafel-nig nach b (010) $\infty P \infty$; die optische Axenebene ist b (010).

R. Otto und A. Rössing[1]) erhielten *Sulfobenziddisulfosäure*

---

[1]) Ber. 1886, 3124.

durch Erhitzen von *Sulfobenzid* (1 Mol.) mit Schwefelsäurechlorhydrin (2 Mol.) auf 150 bis 160° nach der Gleichung $C_{12}H_{10}SO_2 + 2SO_2(OH)Cl = C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2 + 2HCl$. Es entsteht hierbei nur eine einzige Disulfosäure. Die aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Sulfobenziddisulfosäure*, $C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2$, bleibt beim Stehen über Schwefelsäure als gelbliche, faserige, an der Luft zerfliefsliche Masse zurück; sie ist in Wasser, Alkohol leicht löslich, in Aether, Benzol unlöslich und bildet nur neutrale Salze, nämlich: *Kaliumsalz* ($+ H_2O$), in Wasser sehr leicht löslich, kleine glänzende Blättchen; *Natriumsalz* ($+ 3H_2O$) leicht lösliche Blättchen; *Calciumsalz* ($+ 6^1/_2 H_2O$) leicht lösliche Blättchen; *Baryumsalz* ($+ 5H_2O$) undeutliche, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle; *Kupfersalz* ($+ 3^1/_2 H_2O$) blaugrüne Warzen; *Bleisalz* ($+ 3H_2O$) concentrisch gruppirte weifse Nadeln. Das *Chlorid* bildet in Wasser, Aether unlösliche, in Alkohol, Benzol leicht lösliche, kleine, fast fettglänzende, bei 175 bis 176° schmelzende Blättchen; das *Amid* in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether, Benzol fast unlösliche, bei 242° schmelzende Nadeln; das *Anilid* bei 212° schmelzende, glänzende, weifse Blättchen. Der *Aethyläther*, in geringer Menge bei Einwirkung von Natriumäthylat auf das *Chlorid* in siedendem Alkohol entstehend, hinterbleibt aus der ätherischen Lösung als eisblumenähnliche, bei 81 bis 82° schmelzende Masse; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und zerfällt schon beim Stehen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten. Bei der versuchten Ueberführung der Sulfobenziddisulfosäure in ihr Diphenylsulfon durch Erhitzen mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200° wurden meist harzige Producte erhalten, aus denen nur eine geringe Menge undeutlicher, bei 192 bis 193° schmelzender Krystalle abgeschieden wurden, die bei der Analyse für das *Diphenylsulfon*, $SO_2 = (-C_6H_4-SO_2-C_6H_5, -C_6H_4-SO_2-C_6H_5)$, annähernd stimmende Zahlen ergaben. Versuche, das *Sulfobenzid* in eine *Trisulfonsäure* überzuführen, hatten nur negatives Resultat.

a für die *Sulfobenzidmonosulfosäure* [1]) die Constitution als Meta-
ıure, $SO_{2[1]}=(-C_6H_5,-C_5H_4SO_3H_{[3]})$, nachgewiesen ist, läſst sich aus
er Leichtigkeit, mit der diese Säure in die Disulfosäure über-
eht sowie aus der Gleichwerthigkeit der beiden Phenylradicale
ı Sulfobenzid schlieſsen, daſs bei der Bildung der Disulfosäure
ıs der Monosulfonsäure die Gruppe SO_3H in das intacte Radical
H_5 und zu der Gruppe SO_2 in dieselbe Stellung tritt, wie die
hon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach stellt die Säure
ahrscheinlich die *m-Disulfosäure* des *Sulfobenzids*, $SO_{2[1]}$
$-C_6H_4SO_3H_{[3]},-C_6H_4SO_3H_{[3]})$, vor.

F. Bender und G. Schultz [2]) berichteten über *Diamido-
lben* und *Diamidostilbendisulfosäure*. Sie beobachteten bei der
nwirkung von Zinkstaub und Alkali auf *p-Mononitrotoluol-o-
lfosäure*, wenn von Anfang an stark gekocht und Aetzlauge im
eberschuſs angewandt wurde, neben der Bildung der *Toluidin-
sulfosäure* das Auftreten einer neuen, in Wasser sehr schwer
slichen Säure. Die Bildung dieser Säure verläuft in zwei
ıasen; es entsteht zunächst durch Einwirkung des Alkali auf
e p-Nitrotoluol-o-sulfosäure ein schwer lösliches, braunroth
färbtes Condensationsproduct, welches weiter durch den Zink-
aub zu der neuen Säure reducirt wird. Zu ihrer Darstellung
ırden 50 g p-Nitrotoluol-o-sulfosaures Natrium in kochendem
asser gelöst und unter Kochen 100 ccm Natronlauge von
Proc. NaOH zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich rothbraun
rbte. Es wurde Wasser zugesetzt, allmählich 50 g Zinkstaub
gefügt und gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr roth sich
rbte, sondern entfärbt blieb. Salzsäurezusatz schied die neue
ure ab. Dieselbe ist in Wasser fast unlöslich, sie bildet
kroskopische, lanzettförmige Nadeln, ihre Salze sind in Wasser
ır leicht löslich. Sie erwies sich als *Diamidostilbendisulfosäure*,
$H_3(NH_{2[4]},SO_3H_{[2]},CH_{[1]}=CH_{[1]},SO_3H_{[2]},NH_{2[4]})C_6H_3$. Wahrscheinlich
rd aus der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure zunächst eine Azo- oder
er noch eine Azoxystilbendisulfosäure gebildet, welche durch
ı Zinkstaub in die Amidosulfosäure verwandelt wird. In

---

[1]) Dieser JB. S. 1589. — [2]) Ber. 1886, 3234.

analoger Weise wurde p-Nitrotoluol in *Di-p-amidostilben* übergeführt, welches sich als indentisch erwies mit der von Klinger[1]) durch Reduction des durch Einwirkung von Natriummethylat auf p-Nitrotoluol gebildeten Condensationsproductes mit Zinnchlorür erhaltenen und als *Diamidobenzyltoluol* bezeichneten Base. Das *Di-p-amidostilben* schmolz bei 227°, die *Acetylverbindung* bei 312°. Die aus der Diamidostilbendisulfosäure und ebenso die aus dem Diamidostilben hervorgehenden *Azofarbstoffe* haben die Eigenschaft, Pflanzenfasern direct im Seifenbade zu färben.

Ad. Claus und P. Stegelitz[2]) berichteten über das aus der *Chinolin-p-sulfosäure* entstehende *Betaïn* und stellten Doppelsalze desselben dar. *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïn*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_7H_7 . 2\,H_2O$, wird durch Digeriren von *Chinolin-p-sulfosaurem Silber* mit *Benzylchlorid* oder *-bromid* auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus Aether in grofsen, glänzenden Krystallen, welche nach Messungen von J. Beckenkamp[3]) dem monosymmetrischen System angehören. (Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}8411 : 1 : 0{,}1778$, gemessener Winkel $\beta = 123^\circ 39'$.) Mit Säuren im Ueberschufs bildet es unbeständige Salze. Aus dem Betaïn wird die Sulfosäure weder durch Alkalien, noch durch Aetzbaryt oder Silberoxyd, noch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr regenerirt. *Chinolin-p-sulfoäthylbetaïnjodjodkalium*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_2H_5 . KJ . J_3$, wird durch Einwirkung überschüssiger *Jodjodkalium*lösung auf eine concentrirte wässerige Lösung des *Betaïns* erhalten in braunen, metallisch glänzenden Krystallnadeln. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle Jod, ebenso löst sich die Verbindung nur unter Zersetzung in Wasser. Die entsprechende *Brom*verbindung krystallisirt in prachtvollen, goldgelben Nadeln. *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïnjodjodkalium*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_7H_7 . KJ . J_3$, in analoger Weise erhalten, bildet bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln, die bei 100° 1 Atom Jod abgeben. Die entsprechende *Brom*verbindung bildet kleine, gelbe, sehr leicht veränderliche Nädelchen. Auch *Chinolin-p-sulfosäure* selbst giebt mit *Jodjodkalium* eine Doppel

---

[1]) JB. f. 1883, 615 (Toluylenamin). — [2]) Ber. 1886, 920. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 159.

rbindung, welche in prachtvoll grün, metallisch glänzenden ıdeln krystallisirt. Dieselben verlieren bei 100° nur Wasser d geben erst bei 200° Jod ab. Die Analyse führte zu einer rmel $(C_9H_6{=}N{-}SO_3H)_{16} . 4 KJ . J_5 . 6 H_2O$. Mit *Quecksilberchlorid*, *ıdmiumchlorid* etc. geben die *Betaïne* der *Chinolin-p-sulfosäure* ystallinische Verbindungen. *Chinolin-p-sulfoäthylbetaïn-Queck-berchlorid*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_2H_5 . HgCl_2$, bildet, aus Wasser ystallisirt, lange, farblose Nadeln, die noch nicht bei 250° ımelzen.

Ad. Claus und P. Küttner[1]) versuchten vergeblich, *Betaïne* · *Chinolin-o-sulfosäure* darzustellen. Jodäthyl, überhaupt logenalkyle, wirken auf das trockene Silbersalz der *Chinolin-ulfosäure* erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf)° ein. Das Product war aber nicht, wie erwartet wurde, das taïn, sondern *Chinolin-o-sulfosäure-Aethyläther*, welcher in blosen, zu Büscheln gruppirten, bei 66° C. schmelzenden Nadeln ystallisirt, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in tem Wasser unlöslich ist. Alle Versuche, den Aether zu dem neren Betaïn umzulagern, sind erfolglos geblieben. Während Chinolin-p-sulfosäure (S. 1592) nur Betaïne, keine Ester bildet, mag demnach die isomere Chinolin-o-sulfosäure keine Betaïne, dern nur Ester zu bilden. Während ferner das Chlorid der nolin-p-sulfosäure nicht erhalten werden konnte, bildet sich *Chlorid* der *Chinolin-o-sulfosäure*, $C_9H_6{=}N{-}SO_2Cl$, leicht ch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure. Dasselbe gt in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, farblose ystallnadeln, welche bei 124° schmelzen und von Wasser nur gsam zersetzt werden.

Dieselben[2]) berichteten ferner über die Einwirkung von m auf *Chinolinsulfosäuren*. Läfst man Brom in der Kälte eine wässerige Lösung von *Chinolin-o-sulfosäure* eintropfen, so d auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom aufgenommen; es scheidet ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher ein sehr ig beständiges Additionsproduct von Brom an Chinolin-o-

[1]) Ber. 1886, 925. — [2]) Ber. 1886, 2882.

sulfosäure zu sein scheint. Reagirt aber Brom bei Wasserbadtemperatur auf die Säure, so werden 3 Mol. Brom aufgenommen; das Reactionsproduct ist *Tribromchinolin*, $C_9H_4Br_3N$. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 198° schmelzen, in Aether und heifsem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Auf die *Chinolin-p-sulfosäure* wirkt Brom in der Kälte derart ein, dafs 2 Mol. davon aufgenommen werden, und ein *Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2N$, gebildet wird, welches aus Aether krystallisirt, lange, farblose, bei 124° C. schmelzende Krystallnadeln bildet. Bei der Oxydation liefert dieses Dibromchinolin eine *Monobrompyridindicarbonsäure*, woraus folgt, dafs in diesem *Dibromchinolin* ein Bromatom am Benzolkern und das andere am Pyridinkern, und zwar in der γ-Stellung, angelagert ist. Läfst man 3 Mol. Brom im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur auf *Chinolin-p-sulfosäure* einwirken, wird ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 170° schmelzendes *Tribromchinolin* erhalten. Dasselbe ist aber unzweifelhaft verschieden von dem aus der Chinolin-o-sulfosäure erhaltenen Tribromchinolin. Concentrirte rauchende Salpetersäure wirkt bei 100° nicht auf *Chinolin-o-sulfosäure* ein, sondern erst bei 160° im geschlossenen Rohr; es wird hierdurch *o-Mononitrochinolin* gebildet, welches aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 98° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In diesem Falle ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dafs beim Verdrängen der Sulfogruppe die eintretende Nitrogruppe in den Chinolinkern glatt an die Stelle tritt, welche vorher die Sulfogruppe eingenommen hatte.

W. La Coste und Fr. Valeur[1]) stellten *Chinolindisulfosäuren* und Derivate dar. Chinolinmonosulfosäure wurde zu dem Ende mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 18 Stunden hindurch auf 250° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser gekocht, mit Kalkmilch gesättigt und die Kalksalzlösung mit Baryumacetat behandelt. Beim Kochen der Baryumsalzlösung fällt das eine Baryumsalz aus, das andere kry-

---

[1]) Ber. 1886, 995.

allisirt erst beim Erkalten aus der Lösung aus. Die Baryumlze geben mit Schwefelsäure die freien Säuren; die Säure, ren Baryumsalz leicht löslich ist, wird mit *α-Chinolindilfosäure*, diejenige, deren Baryumsalz schwer löslich ist, it *β-Chinolindisulfosäure* bezeichnet. *α-Chinolindisulfosäure*, $_9H_5N(SO_3H)_2 . 3\,H_2O$, krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln, e in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich nd. Das *Baryumsalz* ($+ 3\,H_2O$) bildet farblose, kurze, feine adeln. *α-Oxychinolinsulfosäure*, $C_9H_5N(OH)SO_3H . H_2O$, wird rch Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetztron bei 160° und Zersetzen des Productes mit Schwefelsäure halten. Die neue Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem asser leichter löslich und krystallisirt in hellgelben Flocken. *Dioxychinolin*, $C_9H_5N(OH)_2$, erhält man durch Schmelzen von chinolindisulfosaurem Kalium mit der fünffachen Menge Aetztron bei 260°. Die Base ist in Aether leicht, in Benzol hwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen weifsen Nadeln, sich an der Luft bald oxydiren und gelb färben. Mit uren bildet sie sehr beständige Salze. *β-Chinolindisulfosäure* $_9H_5N(SO_3H)_2]_2 . 3\,H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in ifsen Nadeln. Das *Baryumsalz* ($+ 2\,H_2O$) bildet ein weifses norphes Pulver. *β-Oxychinolinsulfosäure*, $C_9H_5N(OH)SO_3H . H_2O$, analoger Weise wie die α-Verbindung erhalten, krystallisirt schönen gelben Blättchen. Die Methode der Gewinnung n β-Dioxychinolin weicht etwas von derjenigen der α-Verndung ab.

Organometallverbindungen.

O. Wallach [1]) stellte *fluorirte Kohlenwasserstoffe* der *aromachen Reihe* dar, durch Zusammenbringen der betreffenden *azoamidoverbindungen* mit wässeriger *Fluorwasserstoffsäure.*

[1]) Ann. Chem. 235 255.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl, wurde aus *Ben*
wasserstoffsäure erhalten. Da dass
mit besonderen Kühlvorrichtungen g
bei 84 bis 85°, hat bei 20° das
ähnlich wie Benzol und Chlorbenzol
steht Fluorbenzol beim Erwärmen
Diazobenzol mit rauchender Flufssäur
wurde in analoger Weise aus dem *To*
es siedet bei 116 bis 117° und ri
Bei der Oxydation mit Chromsäure
160° geht es in bei 181 bis 182° s
über. *p-Fluornitrobenzol* aus *Mon*
erhalten, bildet eine schwere, nach
Wasser untersinkende, bei 204 bi
die schon bei 0° fest wird. Der S
24°, das spec. Gewicht des geschm
ist 1,326. Zu demselben Fluornit
durch directes Nitriren von *F*
$C_6H_4(Fl, NH_2)$, entsteht aus *Acetami*
Flufssäure; es ist eine ölige, dem
Wasser schwer lösliche und dari
p-Fluoranilin, durch Reduction des *p*-
chlorid und Salzsäure in alkoholis
eine ölige, in Wasser etwas lösliche,
keit vom spec. Gewicht 1,153 bei 25
189°. Die *Salze* des p-Fluoranili
Sulfat bildet kleine Krystallschüppc
grofse, wohl ausgebildete Krystalle,
Nädelchen. *p-Fluoranilin* giebt bei
anhydrid ein krystallinisches, in ka
in Alkohol leicht lösliches *Acetfluor*
geht hervor, dafs die Ersetzung v
den Siedepunkt der Verbindung s
Gewicht aber sehr erheblich veränd

---

[1]) Aus Diazobenzolchlorid und Piperi

H. Stolte[1]) beschrieb organische *Selenverbindungen*. *Selen-ansäure-Methyläther*, CH_3SeCN, wurde durch Einwirkung von ɔdmethyl auf in Methylalkohol gelöstes *Kaliumselencyanid* -halten. Es ist ein in Wasser unlösliches, darin untersinkendes, icht bewegliches, schwach gelb gefärbtes, bei 158° siedendes el von intensiv widerwärtigem Geruch. Versuche, den Selen-ansäure-Methyläther zu polymerisiren, führten nicht zum Ziel. *lencyanursäure-Trimethyläther* $(CNSeCH_3)_3$ wurde daher durch inwirkung von *Natriumselenid* auf Cyanurchlorid dargestellt. as Reactionsproduct schied auf Zusatz von Säure eine röthlich färbte amorphe Subsanz ab, welche sich als *Selencyanursäure* wies. Die schwach alkalische Lösung der Säure gab beim ehen mit *Jodmethyl* den Selencyanursäure-Methyläther, welcher ch aus der Lösung in gelben, bei 174° schmelzenden Flocken schied. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak spaltet er h in Melamin und Selenmercaptan. *Monophenylselenharnstoff*, H_2–CSe–NHC_6H_5, entstand beim Einleiten von Selenwasserstoff eine Benzollösung von *Phenylcyanid*. Er bildet weifse, bei 182° hmelzende Krystalle. *Diphenylselenharnstoff* durch Erwärmen r Monoverbindung mit Anilin zu erhalten, gelang nicht.

A. Polis[2]) setzte seine Arbeit über *aromatische Silicium-rbindungen*[3]) fort. Für die Darstellung von *Siliciumtetraphenyl* gab sich, dafs ein kleiner Ueberschufs von Siliciumchlorid rect ein sehr reines Siliciumtetraphenyl in fast theoretischer enge resultiren läfst, dafs ferner der Zusatz von Essigäther rch Hinzufügen einer kleinen Menge Siliciumtetraphenyl ersetzt rden kann. Nach Messungen von Arzruni gehören die Kry-lle dem tetragonalen System an ($a:c = 1:0{,}43969$). *Silicium-raphenyl* hat das spec. Gewicht 1,078 bei 20°, schmilzt bei 3°, ist in Aether, Alkohol schwer löslich, leichter in Chloroform, eton, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, am chtesten in Chlorbenzol und heifsem Benzol. Es löst sich un-rändert in concentrirter heifser Schwefelsäure; rauchende hwefelsäure bildet Sulfonsäuren; Salzsäure wirkt nicht ein.

---

[1]) Ber. 1886, 1577. — [2]) Ber. 1886, 1012. — [3]) JB. f. 1885, 1611.

Bei der Einwirkung von Brom (4 Mol.) auf Siliciumtetraphenyl (1 Mol.) in Chloroformlösung wurden neben Monobrombenzol zwei Producte erhalten, ein bromhaltiges, welches noch nicht näher untersucht wurde und ein bromfreies, welches sich als eine *Trisilicobenzoylkieselsäure*, $SiO_3(OSiC_6H_5)3OH$, erwies. Dieselbe stellte ein weifses, lockeres, nicht schmelzendes und nicht flüchtiges Pulver vor, leicht löslich in Aether, Chloroform, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Es löst sich in concentrirter Kalilauge, ohne beim Ansäuern mit Salzsäure wieder auszufallen. Salze der Säure darzustellen, gelang nicht. *Siliciumtetranitrophenyl*, $Si(C_6H_4NO_2)_4$, wurde durch Nitriren von Siliciumtetraphenyl (10 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (60 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (80 Thln.) unter Eiskühlung erhalten. Es ist ein schwach gelb gefärbtes, zwischen 93 und 105° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heifsem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Siliciumtetraphenyl* wird je nach den angewandten Mengenverhältnissen *Tri-* oder *Diphenylsiliciumchlorid* erhalten. 1) $(C_6H_5)_4Si + PCl_5 = (C_6H_5)_3SiCl + C_6H_5Cl + PCl_3$, 2) $(C_6H_5)_4Si + 2PCl_5 = (C_6H_5)_2SiCl_2 + 2C_6H_5Cl + 2PCl_3$. *Triphenylsiliciumchlorid (Silicotriphenylcarbinolchlorid)*, $(C_6H_5)_3SiCl$, krystallisirt aus Ligroïn in kleinen farblosen Krystallen, die an der Luft schwach rauchen, bei 88 bis 89° schmelzen, unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren, bei gewöhnlichem Druck destillirt sich zersetzen, in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind und sich in absolutem Alkohol unter Bildung des entsprechenden Esters lösen. *Diphenylsiliciumchlorid*, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, bildet eine farblose, unter einem Druck von 90 mm bei 230 bis 237° siedende Flüssigkeit. *Silicotriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3SiOH$, durch Kochen des Chlorids mit Wasser unter Ammoniakzusatz gewonnen, bildet farblose, durchsichtige, bei 139 bis 141° schmelzende, unzersetzt destillirbare, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche Krystalle. *p-Siliciumtetratolyl*, $(C_7H_7)_4Si$, dessen Darstellung schon früher (l. c.) angegeben, bildet durchsichtige, farb-

se Krystalle vom spec. Gewicht 1,0793 bei 20° und dem hmelzpunkt 228°, welche nach Messungen von Arzruni dem nosymmetrischen System angehören (Axenverhältnifs $a : b : c$ 1,126 16 : 1 : 0,941 96, gemessener Winkel $ac\ (\beta) = 71^{\circ}\,9^{1}/_{2}{}'$). ist in Aether schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff, loroform, sehr leicht in Benzol, siedet unzersetzt bei 450° d zersetzt sich mit rauchender Salpetersäure in Kieselsäure d p-Dinitrotoluol. *m-Tetratolylsilicium* analog der p-Verndung erhalten, bildet lange, prismatische, nach Messungen n Arzruni monosymmetrische Krystalle vom spec. Gewicht 188 bei 20° und vom Schmelzpunkte 150,8°. Es siedet unsetzt über 550°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, werer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroläther, Eisessig, t unlöslich in Alkohol. *Siliciumtetrabenzyl*, $(C_6H_5-CH_2)_4Si$, ssen Darstellung auch schon früher angegeben, krystallisirt in fsen, farblosen, nach Messungen von Arzruni monosymtrischen Krystallen vom spec. Gewichte 1,0776 bei 20°. Es milzt bei 127,5°, siedet über 550° und ist schwer löslich in kohol, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in fsem Benzol und Chloroform.

J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) stellten im Verfolg er[2]) Studien über Aluminiumalkohole *Aluminium-o-kresylate* und untersuchten ihre Zersetzungsproducte durch Hitze. *Kresol* wurde mit einem Ueberschufs dünner Aluminiumfeile kocht und das Product durch ein Drahtnetz filtrirt, wonach beim Erkalten zu einer schwarzen, glasigen Masse erstarrte. Reaction erfolgt nach der Gleichung: $6\,C_7H_7-OH + 2\,Al$ $Al_2(C_7H_7O)6 + 3\,H_2$. Der *Aluminium-o-kresyläther* löst sich cht in Benzol zu einer dunkelgrünlichen Flüssigkeit, welche an der Luft zersetzt; ebenso wird er durch Wasser und kohol unter Abscheidung von Thonerdehydrat zerlegt. Beim itzen auf hohe Temperatur zerfällt er in Aluminium, etwas erige und kohlige Substanz und ein dunkelbraunes, flüssiges

---

1) Chem. Soc. J. 49, 25. — 2) JB. f. 1876, 329; f. 1880, 379; f. 1881, ; f. 1882, 1035 ff.

Destillat. Das Destillat wurde fractionirt und in drei zwis 140 und 200°, zwischen 200 und 300° und über 300° sied Fractionen getrennt. Die zwischen 140 und 200° sied Fraction bestand der Hauptsache nach aus zurückgebild o-Kresol. Aus der zwischen 200° und 300° siedenden Fra wurde eine farblose, mäfsig bewegliche, zwischen 272° und siedende Flüssigkeit heraus fractionirt, deren Geruch dem p- und m-Kresyläthers sehr ähnelte. Die Annahme lag n dafs *o-Kresyläther* vorlag. Aus dem über 300° siedenden theil wurde eine geringe Menge einer in farblosen T krystallisirenden Substanz abgeschieden, deren Analyse zu Formel $C_{15}H_{14}O$ führte. Der Körper ist entweder identisch isomer mit den aus dem Aluminium-p- und m-kresylat erhalt sogenannten Ketonen. — Die Einwirkung von Hitze auf *Alumin* *o-kresylat* verläuft im Allgemeinen in gleicher Weise wie p- und m-Kresylat[1]). Auch hier wird *Kresylalkohol* resp. *Kr* *äther*, und neben anderen nicht isolirten Producten ein stallisirter *Körper* von der Formel $C_{15}H_{14}O$ gebildet. — Inso ist nur eine Verschiedenheit bei der Einwirkung von Hitze die Aluminiumkresylate vorhanden, als die Zersetzung bei verschiedenen Verbindungen bei sehr verschiedenen Temperat erfolgt, und ebenso die Isomeren dabei sehr verschiedene Me an sogenannten *Ketonen* ergeben.

E. A. Letts und N. Collie[2]) berichten über eine Methode zur Darstellung von *Zinntetraäthyl*. Sie erhielten der Darstellung von *Zinkäthyl* nach der Methode von Gladst und Tribe[3]) als Nebenproduct Zinntetraäthyl und suchten diese Entdeckung eine einfachere Methode zur Darstellung Zinntetraäthyls zu gründen. Ein Versuch zeigte, dafs auch einer zinnreichen Zinklegirung beträchtliche Mengen von Z tetraäthyl erhalten wurden, und fanden Sie, dafs stets unge 50 Proc. des Zinns in Zinntetraäthyl umgewandelt wurden, der Gehalt des Zinks an Zinn nicht über 20 bis 60 Proc. hin

---

[1]) JB. f. 1882, 1037 u. 1040. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 41. — [3]) J 1879, 135.

ing. Sie fanden ferner, dafs eine Legirung von *Zink* und *Zinn* icht nothwendig vorhanden zu sein braucht. Jodäthyl wirkte uf eine mit gepulvertem Zinn versetzte *Zinkkupfer*verbindung benfalls unter Bildung von *Zinntetraäthyl* ein. Dagegen scheint ı dessen Bildung die anfängliche Bildung von *Zinkäthyljodid* öthig zu sein. Beim Erhitzen des letzteren mit dem halben ewicht gepulverten Zinns destillirte fast reines *Zinntetraäthyl* ber. Wenn auch die Bedingungen nicht vollständig festgestellt nd, wie die gröfstmöglichste Ausbeute an Zinntetraäthyl zu erılten, so steht doch fest, dafs man anfangs suchen mufs, durch inwirkung von Jodäthyl auf eine Zinkkupferverbindung die öfstmöglichste Ausbeute an Zinkäthyljodid zu erhalten, welches ınn mit gepulvertem Zinn auf 150 bis 160° erhitzt wird, bis e Reaction beendet ist. Bei der Untersuchung der Einwirkung n *Jodäthyl* auf *Wismuth-*, *Aluminium-*, *Antimon-* und *Blei*ıltiges *Zink* wurde keine Spur einer Organometallverbindung halten, was sich wohl daraus erklärt, dafs *Zinntetraäthyl* bei heren Temperaturen beständig ist, während die Organometallrbindungen von Wismuth, Aluminium, Antimon, Blei sich bei herer Temperatur zersetzen.

S. M. Jörgensen[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *'atinbasen.* Vom *Pyridin* ausgehend stellte Er folgende Salze r: *Silberpyridinnitrat*, $(Ag.2C_5H_5N)NO_3$ und $(Ag.3C_5H_5N)NO_3$. ıs erstere wird aus einer mit 4 Mol. *Pyridin* versetzten Silberıratlösung durch Aether ausgefällt, es bildet weifse Nadeln, lche bei 100° 2 Mol. *Pyridin* verlieren. Letzteres krystalirt aus einer Lösung von 5 Thln. Silbernitrat in 10 Thln. ridin nach längerem Stehen anscheinend in Rhomboëdern s. *Cupriddipyridinsulfat*, $(Cu.4C_5H_5N)SO_4$, wird aus einer lt gesättigten Kupfervitriollösung mit überschüssigem Pyridin tiefblauer, krystallinischer, bei 100° 3 Mol. Pyridin verlieıder Niederschlag erhalten. *Cupriddipyridindithionat*, (Cu $C_5H_5N)S_2O_6$, entsteht, wenn die dunkelblaue Lösung von 5 g ıpfervitriol in 7 g Pyridin und 50 ccm Wasser mit 5,5 g Natrium-

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 489.

dithionat versetzt wird; es fällt in prächtigen, blauen rhombischen Tafeln nieder und zersetzt sich langsam an der Luft. *Platosemidipyridinchlorid*, $[Pt.(C_5H_5N)_2Cl]Cl$, scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm kaltem Wasser mit einer Lösung von 3,7 g Pyridin in 25 ccm Wasser erst nach längerem Stehen aus als schwefelgelber krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in rhombischen Tafeln krystallisirt. Isomer mit ihm ist das *Platosopyridinchlorid*, $(Pt.2C_5H_5N)Cl_2$, welches durch Erhitzen von dem unten beschriebenen Platodipyridinchlorid mit überschüssiger Salzsäure erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser noch weniger löslich als das Platosemidipyridinchlorid, aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten, spitzgezahnten Nadeln. *Platodipyridinchlorid*, $(Pt.4C_5H_5N)Cl_2.3H_2O$, bildet sich beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid resp. Platosopyridinchlorid in wässerigem Pyridin und wird aus dieser Lösung durch Alkohol und Aether als weifses Krystallpulver gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen chamoisgefärbten Niederschlag von *Platodipyridinchlorid-Platinchlorür*, $(Pt.4C_5H_5N)Cl_2.PtCl_2$. *Platopyridinamminchlorid α*, $(Pt.2C_5H_5N)Cl.2NH_3.Cl$, wurde nicht in reinem Zustande erhalten; es bildet mit *Platinchlorür* flache, lange, glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem aber deutlichem Dichroismus. *Platopyridinamminchlorid β*, $Pt(C_5H_5N.NH_3Cl)_2.H_2O$, durch Lösen von Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin und Fällen mit Weingeist erhalten, bildet schneeweifse, zu Rosetten, Sternen vereinte Krystallaggregate; es giebt mit *Platinchlorür* ein aus blafschamois gefärbten Prismen bestehendes charakteristisches Salz. — *Aethylaminsalze*: *Platosemidiäthylaminchlorid*, $(Pt.2C_2H_5NH_2)Cl_2$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 30 ccm wässerigem *Aethylamin* (33 procentigem), es scheidet sich in blafsgelben Krystallwarzen ab, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Das *Doppelsalz* von *Platodiäthylaminchlorid* mit *Platinchlorür*, $(Pt.4C_2H_5NH_2)Cl_2.PtCl_2$, entsteht durch Erwärmen von *Platosemidiäthylaminchlorid* mit wässerigem Aethylamin und

ildet farblose Prismen. Beim Eindampfen von Platodiäthyl-minchlorid mit Bromwasserstoffsäure fällt *Platosoäthylamin-romid*, (Pt . $2C_2H_5NH_2)Br_2$, als citronengelbes, in kaltem Wasser ast unlösliches Krystallpulver nieder. *Platosäthylaminammin-hlorid* α, (Pt . $2C_2H_5NH_2)Cl_2 . NH_3 . {}^1/_2 H_2O$, wird durch Auflösen owohl von Platosemidiamminchlorid in wässerigem Aethylamin ls auch von Platosemidiäthylaminchlorid in verdünntem Am-noniak erhalten. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fettglän-ende Schuppen und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. *Platosäthylaminamminchlorid* β entsteht beim Verdunsten einer ösung von Platosamminchlorid in wässerigem Aethylamin; es ildet weifse, lange Nadeln. Zwei isomere *Platopyridinäthyl-minchloride*, (Pt . $2C_5H_5N . 2C_2H_5NH_2)Cl_2$, entstehen beim Lösen on Platosemidipyrinchlorid resp. Platosopyridinchlorid in wässe-igem Aethylamin. — Von *Platinomethylaminsalzen* scheint das *Platosemidimethylaminchlorid* nicht darstellbar zu sein. Zwei somere *Platomethylaminamminchloride*, (Pt . $2CH_3NH_2)Cl_2 . NH_3$, ntstehen beim Lösen von Platosemidiaminchlorid resp. Platos-mminchlorid in wässerigem Methylamin. *Platomethylaminäthyl-minchlorid*, (Pt . $2C_2H_5NH_2 . 2CH_3NH_2) Cl_2$, wird aus Platose-idiäthylaminchlorid und Methylamin erhalten. Das *Platin-hlorürdoppelsalz* desselben bildet blafsrothe, dünne Nadeln. *Platinopropylaminsalze:* Das *Platosemidipropylaminchlorid*, (Pt . $C_3H_7NH_2)Cl_2$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g aliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 25 ccm wässerigem ropylamin (33 procentig); es bildet Rosetten gelber, kurzer, un-eutlicher Prismen, ist in kochendem Wasser schwer, in kochen-er Salzsäure noch schwieriger löslich. Beim Kochen mit wässe-gem Propylamin löst es sich zu *Platodipropylaminchlorid*, Pt . $4C_3H_7NH_2)Cl_2$, welches vier- oder sechsseitige Prismen arstellt. Das *Platinchlorür*doppelsalz, (Pt . $4C_3H_7NH_2)Cl_2 . PtCl_2$, urch Lösen des Salzes in Kaliumplatinchlorür erhalten, bildet senrothe, glänzende Nadeln. Beim Kochen von Platodipropyl-minchlorid mit Jodkalium fällt *Platosopropylaminjodid*, (Pt . $C_3H_7NH_2)J_2$, aus, welches aus siedendem Weingeist in hell-elben Schuppen krystallisirt. Zwei *Platopropylaminammin-*

chloride, $(Pt.2C_3H_7NH_2)Cl_2.2NH_3$, entstehen, das erstere sowohl aus Platosemidiamminchlorid und Propylamin, als auch aus Platosemidipropylaminchlorid und Ammoniak, das letztere sowohl aus Platosamminchlorid und Propyalmin als auch aus Platospropylaminjodid und Ammoniak. Von den zwei *Platopropylaminmethylaminchloriden* der Formel $(Pt.2C_3H_7NH_2.2CH_3NH_2)Cl_2$ wird das erstere aus Platosemidipropylaminchlorid und Methylamin, das zweite sowohl aus Platosomethylaminbromid und Propylamin, als auch aus Platosopropylaminjodid und Methylamin gewonnen. Endlich bilden sich die zwei isomeren *Platopropylaminäthylaminchloride*, $(Pt.2C_3H_7NH_2.2C_2H_5NH_2)Cl_2$, das erstere gleich gut aus Platosemidiäthylaminchlorid und Propylamin, sowie aus Platosemidipropylaminchlorid und Aethylamin, das letztere ebenfalls entweder aus Platosoäthylaminchlorid und Propylamin oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin.

H. G. Söderbaum[1]) beschrieb *Platosooxalsäure* und ihre *Salze*, welche durch ihr Auftreten in isomeren oder eher *polymeren* Formen sehr merkwürdig sind. Zur Darstellung des *Natriumsalzes* der Platosooxalsäure wurde Natriumchloroplatinat mit dem gleichen Gewicht Natronhydrat erhitzt, wodurch eine Verbindung von der Formel $Na_2O.3PtO_2.6H_2O$ als gelbes Pulver erhalten wurde, welche mit $1^1/_2$ Thln. Oxalsäure erhitzt wurde. Es entwich Kohlensäure und es entstand eine intensiv blaue Lösung, aus der beim Erkalten kleine, braune, metallisch glänzende Nädelchen niederfielen. Dieselben wurden wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt, wodurch zuerst eine gelbe, dann eine grünliche oder blaue, endlich eine röthlichbraune Lösung filtrirte. Letztere hinterliefs das Natriumsalz der Platosooxalsäure in feinen, braunen, kupferglänzenden Nädelchen. Aus der gelben Lösung wurde ein citronengelbes *isomeres* Salz erhalten. Die grünlichen, resp. blauen Lösungen gaben Mischungen beider Salze. Durch Umwandlung des Natriumsalzes in das Silbersalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure wurde eine indigoblaue Lösung

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 188; Chem. News **53**, 114.

gewonnen, welche die *Platosooxalsäure*, Pt=(-O-CO-COOH,-O-CO-COOH), enthielt. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer rothen, metallischglänzenden, krystallinischen Masse von der Formel $PtC_4O_8H_2 . 2H_2O$. Die Säure löst sich mit indigoblauer Farbe leicht in Wasser, beim Erhitzen oder Verdünnen färbt die Lösung sich gelb, beim Erkalten oder Concentriren wieder blau. Die *Salze* der Platosooxalsäure können entweder durch Doppelzersetzung des Natriumsalzes oder durch Neutralisation der freien Säure mit Basen oder Carbonaten erhalten werden. Mit dem braunen Natriumsalz erhält man Salze von brauner, grünlicher oder blauer Farbe, mit dem gelben Salze isomere, von gelber oder orangerother Farbe. Die freie Säure giebt meistens dunkele Salze, durch wiederholte Krystallisation können aber auch gelbe erhalten werden. Mehrere der Zinkgruppe angehörige Metalle geben leicht dunkele Salze, andere, wie das Silber, leicht gelbe Salze, andere wieder bald dunkele, bald gelbe Salze. Die drei- und vieratomigen Metalle geben dunkle und gelbe Salze von verschiedener Zusammensetzung. Die dunkelen Salze sind im Allgemeinen weniger leicht löslich, ihre Dichtigkeit ist geringer, und sie enthalten oft eine geringere Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Verschiedenheit zwischen den beiden Salzarten hängt aber nicht von dem Krystallwasser ab, da es dunkele und gelbe wasserfreie Salze giebt und ebenso dunkele und gelbe mit der gleichen Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Salze der Platosooxalsäure sind im Allgemeinen in kaltem Wasser, in kalten verdünnten Säuren wenig löslich, in Alkohol unlöslich. In heifsem Wasser sind manche leicht, andere schwer löslich. Die meisten enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. Ueber 115° erhitzt zersetzen sie sich. Es giebt zwei *Kalisalze*, ein braunes (kupferfarbene Nadeln) und ein gelbes (hexagonale Prismen). Beide enthalten die gleiche Menge Krystallwasser. Bei den *Ammoniumsalzen* ist ähnliches der Fall. Das dunkele *Natriumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln mit . Mol. Wasser, das gelbe Salz in Prismen mit 5 Mol. Wasser. Es giebt drei isomere *Calciumsalze*, das braune mit $6^1/_2 H_2O$, das -gelbe mit $4H_2O$ (bei 100° 1 Mol. Wasser verlierend), und das

säure zu *Amylphosphinsäure* gelingt nur mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr. Diese krystallisirt in glänzenden, weißen, bei 160 bis 162° schmelzenden Blättchen und ist unzersetzt destillirbar. Ebenso wurde die *Oxyisobutyrphosphinsäure* in *Isobutyrphosphinsäure* umgewandelt, welche glänzend weiße, bei 100° erweichende und bei 124° schmelzende Schuppen bildet. *Oxyoenanthylphosphinsäure*, $C_7H_{17}PO_4$, ließ sich in analoger Weise wie die niedrigeren Glieder dieser Säurereihe erhalten. Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, nämlich zwischen 165° und 185°; sie krystallisirt nach Messungen von v. Zepharovich in monoklinen sechsseitigen Täfelchen (Axenverhältniß $a : b : c = 1{,}8442 : 1 : 1{,}9574$, Winkel $ac(n) = 73°59'$, vorkommende Formen $(100)\infty P\bar{\infty}$; $(001)0P$; $(\bar{3}01)3P\infty$; $(110)\infty P$). Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstand die bei 106° schmelzende, in Alkohol, Aether, Petroleumäther leicht lösliche *Oenanthylphosphinsäure*, $C_7H_{17}PO_3$. *Oxypropylphosphinsäure*, $C_3H_9PO_4$, aus *Propionaldehyd* mit Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt, krystallisirt in seidenglänzenden, bei 182° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether leicht, in Benzol unlöslichen Blättchen, welche nach Messungen von v. Zepharovich dem monosymmetrischen System angehören (Axenverhältniß $a : b : c = 0{,}8766 : 1 : (?)$ gemessener Winkel $ac\ (n) = 71°$). Die Darstellung der *Oxyäthylphosphinsäure*, $C_2H_7PO_4$, ist unter Eiskühlung derart vorzunehmen, daß der *Aldehyd* in das Phosphortrichlorid eingetragen wird, wobei die Temperatur 35° nicht übersteigen darf. Die durch das Calcium- und Bleisalz gereinigte Säure bildet eine weiße, bei 74 bis 78° schmelzende Krystallmasse. *Oxybenzylphosphinsäure*, $C_7H_9PO_4$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *Benzaldehyd*; sie krystallisirt aus einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Benzol in zu harten Krusten vereinten Krystallen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Benzol, Petroleumäther unlöslich und schmilzt bei 173°. Ihr *saures Baryumsalz* bildet seidenglänzende Blättchen. *Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure*, $C_{14}H_{11}PO_5$, durch Behandeln von *Phenanthrenchinon* mit überschüssigem Phosphortrichlorid erhalten, fällt aus der

ösung durch Salzsäure in röthlichen, durch Salpetersäure in elben Flocken aus. Sie ist in Wasser, Aether, Alkohol, Eisssig mit röthlicher Farbe leicht löslich, bleibt beim Verdunsten er Lösungen anscheinend amorph zurück und schmilzt bei 125 bis 28°. Kalilauge bewirkt darin eine grüne Färbung, Baryt und alksalze geben grüne Fällungen. Kaliumpermanganat und benso Bromwasser oxydiren die Säure. — Phosphortrichlorid wirkt uf *Anthrachinon* selbst bei 150° im geschlossenen Rohr nicht n. *Benzochinon* wurde durch Phosphortrichlorid unter äusserst eftiger Reaction in *Monochlorhydrochinon* umgewandelt.

E. A. Letts und N. Collie[1]) untersuchten die Zersetzung on *Tetraäthylphosphoniumsalzen* durch Hitze. *Tetraäthylphosphoniumjodid*, $(C_2H_5)_4PJ$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf riäthylphosphin erhalten, wurde mit Silberoxyd in *Tetraäthylhosphoniumhydroxyd* übergeführt. Dasselbe zerfiel beim Erhitzen *Triäthylphosphinoxyd* und Aethan nach der Gleichung $(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6$. *Tetraäthylphosphoniumsulfat*, s dem Jodid mit Silbersulfat dargestellt, zersetzte sich in *riäthylphosphinsulfid* und Triäthylphosphinoxyd. Andere Zertzungsproducte konnten nicht isolirt werden. Die Zersetzung s *Tetraäthylphosphoniumcarbonats* (aus dem Jodid mit Silberrbonat gewonnen) erfolgte zwischen 240 und 250°. Während Hofann und Cahours hierbei als Zersetzungsproducte Triäthylosphin und *Kohlensäure-Aethyläther* angeben, konnte keine Spur s letzteren nachgewiesen werden, vielmehr schien die Zertzung einmal in Triäthylphosphinoxyd und Diäthylketon sowie gleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure und einen gasförmigen ohlenwasserstoff (wahrscheinlich Butan) zu erfolgen. Eine mit ohlensäure gesättigte Lösung von *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd* rde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht. ch hier wurde beim Erhitzen auf 240 bis 250° kein Kohlensäurethyläther erhalten, sondern hauptsächlich Triäthylphosphinyd, etwas Triäthylphosphin, ein gegen 100° siedendes Keton, ohlensäure und ein Kohlenwasserstoff, entweder Aethan oder

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 183.

Butan. *Tetraäthylphosphoniumacetat*, aus dem Jodid und Silberacetat erhalten, zersetzte sich bei 230° einmal in Triäthylphosphinoxyd und Aethylmethylketon, und dann in Triäthylphosphin, Methan und Aethylen. *Tetraäthylphosphoniumbenzoat* (aus dem Hydroxyd und Benzoësäure erhalten), bildete bei 160° schmelzende, zerfliefsliche, strahlige Krystalle. Dieselben zersetzen sich gegen 300° in Triäthylphosphinoxyd und *Phenyläthylketon* (daneben würde etwas Benzoësäureäthyläther nachgewiesen, der vielleicht wieder in Aethylbenzol und Kohlensäure zerfällt) und zugleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Aethylen und Benzol. *Tetraäthylphosphoniumoxalat*, aus dem Jodid mit Silberoxalat dargestellt, zerfiel bei 200 bis 230° in Triäthylphosphinoxyd, Triäthylphosphin, *Diäthylketon*, Aethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit *Schwefel* gegen 160° nimmt das *Oxalat* eine tief indigoblaue Farbe an, welche beim Abkühlen grün und endlich gelb wird, sowie beim Erwärmen wieder erscheint. *Tetraäthylphosphoniumcyanid*, aus dem Jodid und Cyansilber bereitet, zersetzte sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung durch den Einflufs des Wassers in Triäthylphosphinoxyd, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Beim weiteren Erhitzen der Lösung wurden noch Triäthylphosphin, Cyangas und Cyanäthyl als Zersetzungsproducte nachgewiesen. *Tetraäthylphosphoniumjodid* zerfällt erst bei einer Temperatur höher als der Siedepunkt des Quecksilbers, die Zersetzung ist sehr complicirt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich das Jodid ganz analog dem Cyanid. *Tetraäthylphosphoniumchlorid* zerlegte sich über 300° fast quantitativ in Triäthylphosphinhydrochlorat und Aethylen, $[(C_2H_5)_4PCl = (C_2H_5)_3P.HCl + C_2H_4]$. *Tetraäthylphosphoniumsulfid* und *-hydrosulfid* färbten sich bei 150 bis 160° tief indigblau, bei 220° trat Zersetzung ein. Unter den Producten fanden sich Triäthylphosphin und Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumhyposulfit* zersetzte sich neben anderen Producten in Triäthylphosphinoxyd und -sulfid. *Tetraäthylphosphoniumsulfocyanat* zerfiel erst über 300° unter anderen in Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumnitrat* gab bei der Zersetzung gasige Producte neben Triäthylphosphinoxyd. —

ie Zersetzung der *Tetraäthylphosphoniumsalze* mit organischen
ıuerstoffsäuren erfolgt hiernach in zwei resp. drei Richtungen,
in Triäthylphosphin, Kohlensäure und Paraffinkohlenwasser-
off, 2) in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Olefin und Paraffin-
hlenwasserstoff, 3) in Triäthylphosphinoxyd und ein Keton.
iese dritte Art der Zersetzung folgt wahrscheinlich aus der
sten, und ist eine Folge der reducirenden Wirkung des Triäthyl-
iosphins auf die Kohlensäure bei der hohen Zersetzungs-
mperatur. Es wird dadurch Kohlenoxyd frei, welches im
atus nascens sich mit dem Kohlenwasserstoff zu dem Keton
rbindet. Bei den Tetraäthylphosphoniumsalzen mit Wasserstoff-
uren ist nur die Zersetzung des Cyanids und Chlorids von
teresse. Die Zersetzung des Cyanids wird durch die Gegen-
ırt des Wassers complicirt, sie erfolgt dadurch in Phosphin-
yd, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Nur ein kleiner Theil
s Cyanids zersetzt sich in Triäthylphosphin und Cyanäthyl.
analoger Weise zerfällt auch das Chlorid. Es ist dies die
ızige Methode, um das tertiäre Phosphin in gröfserer Menge
s einem Phosphoniumsalz darzustellen.

J. de Girard[1]) berichtete über eine Verbindung von
hosphorwasserstoff mit Chloralhydrat, welche sich als das *Hydrat*
s schon früher erhaltenen *Dichloralphosphins*[2]) erwies. Zu
rer Darstellung wurden 16 g *Chloralhydrat* in 14 g Aether bei
° gelöst und mit 8 g Phosphoniumjodid versetzt, welches sich
fort löst. Die farblose, an der Luft stark rauchende Flüssig-
it erstarrt über Schwefelsäure zu einem Krystallbrei, welcher
ch dem Umkrystallisiren das *Dichloralphosphinhydrat* in
änzenden kleinen Prismen hinterläfst. Die Krystalle schmelzen
i 117 bis 119°, erhält man sie einige Zeit bei dieser Tem-
ratur, so verlieren sie Wasser, werden wieder fest und schmelzen
tzt bei 142 bis 144°, dem Schmelzpunkte des Dichloralphosphins.
e sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloro-
rm. Die Analyse führte zu der Formel $[(CCl_3{-}CHOH)_2PH]_2 . H_2O$.
emnach besteht das Dichloralphosphinhydrat aus 2 Mol. Dichloral-

1) Compt. rend. 102, 1113. — 2) JB. f. 1884, 1358.

phosphin, welche durch 1 Mol. Wasser zusammengehalten werden. *Butylchloralhydrat* liefert unter gleichen Bedingungen mit Phosphoniumjodid einen Körper von butterartiger Consistenz, während das Dibutylchloralphosphin [1]) fest ist und gut krystallisirt. Durch Lösen des Dichloralphosphinhydrats (18 g) in Essigsäureanhydrid (20 g) und Erhitzen der Lösung im trockenen Luftstrome auf 130 bis 140° wurde die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats* $[(CCl_3-CHO-COO-CH_3)_2PH]_2 . H_2O$, als etwas weiche, krystallinische Masse erhalten, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Der Körper beginnt bei 72° zu schmelzen, und ist bei 130° unter Zersetzung vollständig geschmolzen. Aus *Dichloralphosphin* und Essigsäureanhydrid konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden. Dagegen wurde beim Erhitzen von *Dichloralphosphin* (20 g) mit *Propionsäureanhydrid* (8 g) ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als die *Monopropionylverbindung* des *Dichloralphosphins*, $PH=(-CCl_3CHOH, -CCl_3-CHO-CH_3-CH_2CO)$, erwies. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Sie beginnt zu schmelzen bei 88° C., schmilzt aber erst unter Zersetzung vollständig bei 150° C. Sie löst sich, wie auch die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats* unter Wärmeabgabe und Wasserstoffentwickelung in concentrirter Kalilauge.

A. Michaelis [2]) hat Seine Untersuchung der *Acetonphosphorverbindungen* [3]) fortgesetzt. Er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von *Aceton* und *Phenyl-*, resp. *Tolylphosphorchlorür* und Behandeln des Productes mit Wasser, Phenyl- resp. Tolylderivate der schon beschriebenen *Säure* $C_6H_{13}PO_4$. Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen $2C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + H_2O$; $C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + 2HCl$. *Diacetonphenylphosphinsäure*, $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 . H_2O$, wurde folgendermafsen dargestellt: 20 g *Phosphenylchlorid* wurden mit 30 g Aceton gemischt, unter Abkühlen 30 g Phosphorpentoxyd allmählich eingetragen und die

[1]) JB. f. 1884, 1359. — [2]) Ber. 1886, 1009. — [3]) JB. f. 1885, 1614.

reiige Masse mit Wasser gekocht. Aus der heifs filtrirten Lösung rystallisirt die Säure in langen, schmalen Blättchen; sie ist in ltem Wasser und Aether schwer, in heifsem Wasser und Alkohol ichter löslich, schmilzt bei 86°, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, t einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches *Silbersalz*, $_{\cdot}H_{11}Ag(C_6H_5)PO_3$. Die Constitution dieser Säure wird durch die ormel $(CH_3)_2CH{-}CH{=}[{-}COCH_3,{-}PO{=}({-}C_6H_5,{-}OH)]$ ausgedrückt. *iacetontolylphosphinsäure*, $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$, wurde in analoger eise wie die erstere Säure erhalten; sie krystallisirt in schmalen, änzenden, wasserfreien, bei 102 bis 103° schmelzenden Blätt- ıen, ist in heifsem Wasser etwas leichter löslich wie die Phenyl- ›rbindung, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *Silbersalz*, $_{\cdot}H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$, bildet feine glänzende Nadeln.

B. Philips [1]) beschrieb *Triphenylarsin*verbindungen. *Triphenyl- rsin*, $(C_6H_5)_3As$, durch Einwirkung von Natrium (50 g) auf ein emisch von Arsenchlorür (54 g) und *Monochlorbenzol* (101 g) mit ɜm vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, unter Zusatz niger Tropfen Essigäthers erhalten, krystallisirt triklin, dem riphenylstibin isomorph, mit dem spec. Gewicht 1,306. *Triphenyl- rsinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, wurde durch Einwirkung von rom (14 g) auf Triphenylarsin (20 g) in Eisessiglösung und Zer- tzen des gebildeten *Triphenylarsinbromids* mit Natronlauge halten. Durch Schwefelwasserstoff wird es glatt in das *Sulfid* ɔergeführt, durch nascirenden Wasserstoff in Triphenylarsin ırück verwandelt. *Triphenylarsinoxydnitrat*, $(C_6H_5)_3As{=}({-}OH,{-}NO_3)$, ırch Zusatz von Salpetersäure zu der wässerigen Lösung des ydroxyds erhalten, krystallisirt in langen, glänzenden, in lkohol leicht löslichen, bei 84° schmelzenden Nadeln. *Trinitro- iphenylarsinoxyd*, $(C_6H_4NO_2)_3AsO$, läfst sich beim Behandeln des ydroxyds (10 g) mit einem Gemisch von rauchender Salpeter- ıure (20 g) und concentrirter Schwefelsäure (60 g) unter Eis- ihlung gewinnen. Das Product wurde auf Schnee gegossen, obei sich ein aus zwei isomeren Nitroverbindungen bestehender ɛllrother Niederschlag abschied. Dieselben konnten durch Be-

[1]) Ber. 1886, 1031.

handeln mit siedendem Alkohol getrennt werden. Die in Alkohol lösliche Verbindung liefs sich bis jetzt nicht rein erhalten. Die andere blieb als hellroth oder orange gefärbtes Pulver zurück. In reinem Zustande ist sie farblos, meist aber schwach roth gefärbt, schmilzt bei 254°, ist in Alkohol, Aether unlöslich, in Eisessig leicht löslich, und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen unter Feuererscheinung sowie Kohle- und Arsenabscheidung. *Triamidotriphenylarsin*, $(C_6H_4NH_2)_3As$, entsteht durch Reduction des *Trinitrotriphenylarsinoxyds* in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure sowie Fällen des Productes mit Natronlauge. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sich leicht unter Braunfärbung verändert, bei etwa 176° schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, sowie in sämmtlichen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das *salzs. Salz*, $(C_6H_4NH_2 . HCl)_3As$, ist eine schwach rothgefärbte krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse; das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_4NH_2 . HCl)_3As]_2 . PtCl_4$, ein gelber, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag; die *Acetylverbindung*, $(C_6H_4NHC_2H_3O)_3As$, ist in Alkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt 230°. Das *Bromderivat*, wahrscheinlich $(C_6H_2Br_2NH_2)_3As$, wurde aus dem salzsauren Salz mit Bromwasser als weifser pulveriger Niederschlag erhalten.

A. Michaelis und U. Paetow[1]) haben weitere *Benzylarsenverbindungen*[2]) dargestellt. Beim Behandeln eines ätherischen Gemisches von Arsenchlorür und *Benzylchlorid* mit Natrium findet bei vorwaltendem Arsenchlorür gar keine Einwirkung statt, bei vorwaltendem Benzylchlorid wird nur dieses angegriffen und *Dibenzyl* gebildet. Bei Anwendung aber von 1 Mol. Arsenchlorür auf 2 Mol. Benzylchlorid unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Essigäther bilden sich erhebliche Mengen von *Tribenzylarsin*, neben *Tribenzyl-* und *Dibenzylarsinchlorid* nach den Gleichungen $3C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + 6Na = (C_6H_5-CH_2)_3As + 6NaCl$; $3C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4Na = (C_6H_5-CH_2)_3AsCl_2 + 4NaCl$ und $2C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + Na_2 = (C_6H_5-CH_2)_2AsCl + 2NaCl$. Die Trennung der drei Körper bietet keine Schwierig-

---

[1]) Ann. Chem. 233, 60. — [2]) JB. f. 1885, 1629.

eiten. *Tribenzylarsin*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3As$, krystallisirt nach Messungen
on Arzruni in langen, monoklinen, bei 104° schmelzenden
adeln. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer
slich in Alkohol, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt destillirbar,
reinigt sich mit Alkyljodiden und addirt leicht Chlor, Brom, Jod.
iese Additionsproducte nehmen begierig die Elemente des
'assers auf unter Bildung von Oxyhaloïdverbindungen, welche
im Behandeln mit Alkalien in *Tribenzylarsinoxyd* übergehen.
on Salzsäure wird es weder gelöst, noch verändert, oxydirende
iuren, wie Salpetersäure zerstören es leicht völlig. *Tribenzyl-
sin-Quecksilberchlorid*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3As.HgCl_2$, bildet feine, weiſse,
i 159°C. schmelzende Nadeln. Alkoholisches Kali regenerirt
raus Tribenzylarsin. *Tribenzylarsinoxyd*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3AsO$, aus
m Chlorid resp. Oxychlorid durch Alkalien erhalten, er-
heint in scheinbar rhombischen, bei 219 bis 220° schmelzenden
ismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich
Wasser, Aether, Benzol, bildet mit Halogenwasserstoffsäuren
Wasser unlösliche, salzartige Verbindungen und ist gegen
eductionsmittel sehr widerstandsfähig; nur von Zink und Salz-
ure wird das Oxyd in Eisessiglösung zu Arsin reducirt. *Tri-
nzylarsinoxychlorid*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3As(OH)Cl$, aus dem Oxyd
it Salzsäure erhalten, bildet mikroskopisch kleine, in Alkohol
ſserst lösliche, bei 162 bis 163° schmelzende Krystalle. *Tri-
nzylarsinoxybromid*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3As(OH)Br$, zeigt tafelartige,
eiſse, bei 128 bis 129° schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsin-
did*, $(C_6H_5{-}CH_2)_3AsJ_2$, aus dem Oxyd mit Jodwasserstoffsäure
wonnen, ist ein hellgelber, bei 95° unter tiefer Roth-
rbung schmelzender Niederschlag. *Tribenzylarsinoxyjodid*,
$_6H_5{-}CH_2)_3As(OH)J$, durch Umkrystallisiren des Jodids aus
lkohol dargestellt, bildet farblose, flache, scheinbar tetra-
nale, bei 78° schmelzende Tafeln. *Tribenylarsinoxynitrat*, $(C_6H_5$
$CH_2)_3As(OH)NO_3$, wird aus dem Oxyd mit Salpetersäure
reitet, es krystallisirt in feinen, weiſsen, bei 170° unter Zer-
tzung schmelzenden Nadeln. *Tribenzylarsinsulfid*, $(C_6H_5$
$CH_2)_3As, S$, aus dem Oxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten,
scheint in durchsichtigen, rhombisch prismatischen, bei 212

bis 214° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Chloroform und Eisessig schwer löslich sind. *Tribenzylarsin* löst sich leicht in Alkyljodiden, verbindet sich aber mit ihnen erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Derart gewonnen wurden: *Tribenzylmethylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(CH_3)J$, feine Nadeln oder durchsichtige, nach Messungen von Arzruni rhombische, bei 143° schmelzende Krystalle; *Tribenzylmethylarsoniumhydroxyd*, $(C_6H_5-CH_2)_3As-CH_3-OH$, eine syrupartige, stark alkalische Masse. *Tribenzylmethylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(CH_3)Cl$, aus dem Hydroxyd mit Salzsäure erhalten, zeigt derbe, weifse, bei 201° schmelzende Nadeln; *Tribenzyläthylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(C_2H_5)J$, weifse, bei 148° schmelzende Blättchen; *Tribenzylpropylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(C_3H_7)J$, stark verzerrte, tafelförmige, anscheinend monokline, bei 145 bis 146° schmelzende Krystalle; *Tribenzylisopropylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(-CH(CH_3)_2,J)$, bei 143° schmelzende, flache Krystalle; *Tribenzylisoamylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3AsC_5H_{11}J$, nach Arzruni monosymmetrische, bei 146° schmelzende Krystalle. *Tetrabenzylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsCl.H_2O$, durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 170 bis 175° erhalten, krystallisirt in sehr flächenreichen, triklinen Formen, ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, jedoch unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. *Tetrabenzylarsoniumbromid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsBr.H_2O$, läfst sich aus dem Chlorid mit Bromkalium bereiten; es krystallisirt in feinen, verfilzten, bei 173° schmelzenden Nadeln. *Tetrabenzylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsJ$, bildet durchsichtige derbe Nadeln (aus Alkohol) oder seidenglänzende Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkte 168°. Alkoholische Jodlösung scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Jodids *Tetrabenzylarsoniumperjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsJ_3$, in rothen, glänzenden, bei 149 bis 150° schmelzenden Blättchen ab. *Tetrabenzylarsoniumhydroxyd*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsOH$, ist ein alkalisch reagirender, an der Luft Kohlensäure aufnehmender und dadurch fest werdender Syrup. Das oben schon erwähnte, bei der Darstellung von Tribenzylarsin als Nebenproduct auf-

retende *Dibenzylarsintrichlorid* wird durch Aether in das *Oxy-hlorid*, durch Wasser in *Dibenzylarsinsäure* übergeführt. Die *Dibenzylarsinsäure*, $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-OH$, ist als Phenylderivat ler Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO-OH$, anzusehen, von der sie sich lurch Ersatz je eines Wasserstoffatoms der beiden Methyle durch Phenyl ableitet. Aus Alkohol krystallisirt sie in weifsen, stark ichtbrechenden, perlmutterglänzenden Blättchen, ist leicht löslich n Alkohol, schwerer in Wasser, wenig in Aether, Benzol, Aceton, chmilzt bei 210° ohne Zersetzung und ist eine einbasische Säure. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht, die der Erdalkalien chwer, die der Schwermetalle nicht löslich in Alkohol und Wasser. Auch mit Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure bildet sie salzartige, aber wenig beständige Verbindungen. Con-centrirte Salzsäure zersetzt die Dibenzylarsinsäure, gegen Salpeter-säure und andere oxydirende Agentien ist sie sehr beständig, Reductionsmittel wirken schwer auf sie ein. Das *Baryumsalz*, $[(C_6H_5.CH_2)_2AsO_2]_2Ba.8H_2O$, bildet grofse, weifse, tafelförmige Aggregate; das *Calciumsalz*, $[(C_6H_5-CH_2)_2AsO_2]_2Ca.6H_2O$, blätterige, stark verwachsene Krystalle; das *Silbersalz*, $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-OAg$, einen weifsen, amorphen Niederschlag; die Verbin-dung von *Dibenzylarsinsäure* mit Salzsäure, $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2Cl$, eine weifse, bei 128° schmelzende, wenig beständige Nadeln; diejenige von *Dibenzylarsinsäure* mit Bromwasserstoffsäure, $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2Br$, lang prismatische, sehr leicht zersetzliche, beim Liegen an der Luft Benzylbromid bildende Krystalle. Eine Verbindung von *Dibenzylarsinsäure* und Jodwasserstoffsäure scheint nicht mehr existenzfähig zu sein, dagegen verbinden sich Dibenzylarsinsäure und *Salpetersäure* zu langen, feinen, seiden-glänzenden, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln der Formel $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2NO_3$. *Dibenzylarsinsäure* giebt endlich mit Schwefelwasserstoff die Verbindung $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-SH$, weifse, perlmutterglänzende, in Alkohol, Benzol, Eisessig lösliche, bei 177 bis 179° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen von *Tri-benzylarsin* mit überschüssigem Arsenchlorür im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180° bildet sich *Monobenzylarsenchlorür*, $C_6H_5-CH_2.AsCl_2$, als eine farblose, bei 175° siedende, ölige

Flüssigkeit, welche in der Kälte nicht fest wird, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Blasenbildung, an den Fingerspitzen Umlauf hervorruft und sich durch sehr leichte Zersetzbarkeit auszeichnet.

A. Michaelis und A. Reese[1]) berichteten über *aromatische Antimonverbindungen*. *Triphenylstibin*, $(C_6H_5)_3Sb$, wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Antimontrichlorid und Chlorbenzol resp. Brombenzol in Benzol erhalten. Daneben bilden sich stets in geringer Menge *Diphenyl-*, *Triphenylstibinchlorid* und *Triphenylstibinoxyd*. Es wurde das Ganze in *Triphenylstibinchlorid* übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zu Triphenylstibin reducirt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige, nach Messungen von Arzruni trikline Tafeln, es schmilzt bei 48°, destillirt über 360° und verbindet sich direct mit den Halogenen; Quecksilberchlorid zersetzt es zu Antimontrichlorid und *Quecksilberphenylchlorid*, rauchende Salpetersäure löst es zu *Triphenylstibinoxydnitrat*. *Triphenylstibindichlorid*, $(C_6H_5)_3SbCl_2$, durch Ueberleiten von Chlor über eine Lösung von Triphenylstibin erhalten, bildet lange, dünne, bei 143° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Petroleumäther sowie schwer löslich in Aether, Alkohol sind. Von Wasser wird es nicht verändert, alkoholische Alkalien führen es in Hydroxyd über. Das analog gewonnene *Triphenylstibindibromid*, $(C_6H_5)_3SbBr_2$, bildet schöne, glasglänzende, bei 216° schmelzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther; es krystallisirt aus Eisessig in breiten Nadeln. *Triphenylstibindijodid*, $(C_6H_5)_3SbJ_2$, zeigt glänzendweifse, bei 153° schmelzende Tafeln, die leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther sind. Das nach Obigen entstandene *Triphenylstibinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$, ist ein weifses, leichtes, bei 212° schmelzendes, in Alkohol leicht, in Aether, Petroleumäther unlösliches Pulver; das schon erwähnte *Triphenylstibinoxydnitrat* zeigt bei 156° schmelzende, in Alkohol leicht, in Wasser unlösliche Blättchen. *Triphenylstibinsulfid* scheint nicht existenzfähig zu sein. Beim Versuch,

---

[1]) Ann. Chem. 233, 39.

Triphenylstibin mit Jodmethyl durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zu vereinigen, wurde ein schon früher von Landolt [1]) beobachtetes polymeres *Trimethylstibinjodid* als ziegelrothes Pulver erhalten. Die Umsetzung erfolgte wahrscheinlich nach der Gleichung $5 CH_3J + (C_6H_5)_3Sb = 3 C_6H_5J + (CH_3)_3SbJ_2 + C_2H_6$. Unter Umständen lassen sich demnach im Triphenylstibin die Phenylreste durch Methyl ersetzen. — Der Versuch, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf *Triphenylstibin* zu einem *Zinkphenyl* zu gelangen, blieb resultatlos. — Von Diphenylstibinverbindungen wurden *Diphenylstibinchlorid*, $(C_6H_5)_2SbCl_3 . H_2O$ und *Diphenylstibinsäure*, $(C_6H_5)_2SbO{-}OH$, erhalten und zwar ersteres als Nebenproduct (S. 1618) bei der Darstellung von Triphenylstibin. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei 180° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Letztere, durch Lösen des Chlorids in Alkohol und Fällen der Lösung mit Ammoniak bereitet, bildet ein leichtes, weifses, in Wasser, Ammoniak, Natriumcarbonat, Aether, Alkohol unlösliches, in Eisessig und Natronlauge lösliches Pulver; sie ist eine sehr schwache Säure, die nur mit ätzenden Alkalien Salze bildet. Salzsäure verwandelt sie in das Chlorid zurück.

Aldehyde der Fettreihe *).

O. Loew [2]) veröffentlichte eine gröfsere Arbeit über *Formaldehyd* und dessen *Condensationsproducte*, aus der hier nur das Wichtigste mitgetheilt werden kann. — Zur Darstellung des *Formaldehyds* [3]) empfiehlt Er schliefslich als beste Methode, mit Methylalkohol beladene Luft über eine gelinde erwärmte Kupferspirale zu saugen; so erhält man Lösungen von 15 bis 20 Proc. Aldehydgehalt. Auf diese Weise können überdies nicht nur Alkohole, sondern auch Aether, Ester, Kohlenwasserstoffe und Basen in

*) Vgl. die Bemerkung S. 1289.

[1]) JB. f. 1852, 594 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 321 bis 351; 34, 51. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 948.

Aldehyde übergeführt werden. Soll aus den Lösungen der *festen Formaldehyd* dargestellt werden, so mufs man dieselben soweit auf dem Wasserbade verdunsten, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Zur *Bestimmung* des Formaldehyds empfiehlt Loew die Legler'sche Methode[1]), nach welcher der Aldehyd in *Hexamethylamin* übergeführt und dieses gewogen wird. — Durch granulirtes Zinn, besser aber durch Kalkmilch polymerisirt sich der Formaldehyd zu einer inactiven, mit Bierhefe nicht gährenden Zuckerart, welche Loew als *Formose* bezeichnet. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus letzterem wird sie durch Aether als zähe Masse abgeschieden. Bei 85 bis 90° getrocknet, besitzt sie die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$; ihr Geschmack ist ein süfser, ihre Reductionskraft $^9/_{10}$ von derjenigen der Dextrose. Bei 119 bis 120° geht sie in eine Substanz der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ über. Auf die nähere Beschreibung ihres Verhaltens gegen Säuren und Alkalien kann hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die Reactionen, die sie mit Oxydationsmitteln, Pikrinsäure, Resorcin u. s. w. giebt, da die bezüglichen Angaben nur vorläufige und andeutende zu sein scheinen. Durch Spaltpilze werden aus der Formose Milchsäure und vielleicht auch Bernsteinsäure erzeugt; durch Schimmelpilze scheint eine Spaltung in rechts- und linksdrehende Substanz stattzufinden. Die *Formose* liefert mit *Baryum* und *Blei* amorphe, flockige Salze; mit *Phenylhydrazin* scheint sie nach folgender Gleichung zu reagiren: $C_6H_{12}O_6 + 2N_2H_3C_6H_5 - 3H_2O = C_{18}H_{22}N_4O_3$; die neue Verbindung besteht aus feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. — Mit *Phenose*[2]) — wenn dies überhaupt eine einheitliche und zu den zuckerartigen zu zählende Verbindung — ist Formose nicht identisch; das *Methylenitan*[3]) scheint ein Umwandlungsproduct der Formose zu sein. — Auch auf Betrachtungen Loew's über den Formaldehyd in *pflanzenphysiologischer Beziehung* kann hier nur verwiesen werden. — In einer späteren Abhandlung zeigte Derselbe[4]), dafs Formaldehyd, wenn er in

[1]) JB. f. 1873, 1602. — [2]) JB. f. 1861, 647. — [3]) JB. f. 1883, 948. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 51.

ehr verdünnter Lösung mit granulirtem Zink erwärmt wird, sich zu inem Zucker polymerisirt, den Er *Pseudoformose* nennt. Er ist in einem Aeufsern der Formose sehr ähnlich, besitzt die Zusammenetzung $C_6H_{12}O_6$ und liefert eine schwerer lösliche *Phenylhydrazinerbindung*, welche aber auch wie die obige bei 123° schmilzt.

B. Tollens[1]) veröffentlichte einige kritische Bemerkungen u der soeben besprochenen Arbeit. Zur *Darstellung* des *Formldehyds* empfiehlt Er, die Luft durch erwärmten Methylalkohol u leiten; ferner theilt er noch einige Aenderungen im Arrangeent des Apparates mit, die jedoch nicht von Belang sind. Nach einer Ansicht gehört die *Formose* nicht zu den eigentlichen ohlehydraten, da sie mit Schwefel- oder Salzsäure nicht *Lävulinüure*, sondern Milchsäure liefert.

A. Wohl[2]) erhielt einen neuen[3]) *Thioformaldehyd*, $(CH_2S)_n$, urch Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine wässerig-alkoholische ösung von *Hexamethylenamin*. Die Umwandlung des letzteren t eine vollständige, wenn man seine siedende ammoniakalische ösung zehn Stunden hindurch mit Schwefelwasserstoff beandelt. Der Thialdehyd scheidet sich dabei weifs und amorph us und wird durch Waschen mit Wasser und Salzsäure und uskochen mit Eisessig sowie mit Alkohol gereinigt. Er chmilzt bei 175 bis 176°; bei höherer Temperatur zersetzt er ch. Er bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine oppelsalze, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, slich aber — wenn auch unter theilweiser Zersetzung — in oncentrirter Schwefelsäure. — Aus der mit Schwefelwasserstoff ersetzten Hexamethylenaminlösung konnte *Methylthioformaldin* icht gewonnen werden, wohl aber, wenn 50 ccm einer 20 proentigen Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen Wasser erdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 200 ccm Vasser versetzt, filtrirt und unter Umrühren schnell mit 20 ccm iner 30 procentigen Methylaminlösung vermischt wurden. Nach 4 Stunden setzt sich *Methylthioformaldin*, $(CH_2)_3S_2NCH_3$, in rystallen ab; bei fortgesetztem Einleiten vermehren sich die-

[1]) Ber. 1886, 2133. — [2]) Ber. 1886, 2344. — [3]) JB. f. 1870, 591 f.

selben noch. Es schmilzt bei 65°, ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig und Aether; es siedet bei 185° und geht dabei gröfstentheils in eine bei 130 bis 140° schmelzende Substanz über. In der alkoholischen Lösung des Methylthioformaldins erzeugt Silbernitrat einen gelben, Quecksilberchlorid einen weifsen, amorphen Niederschlag; auf Zusatz von conc. Salzsäure scheidet sich das *Chlorhydrat*, $(CH_2)_3S_2NCH_3$. HCl, in weifsen Nadeln ab, die bei 188° unter Zersetzung schchmelzen. Mit *Methyljodid* vereinigt sich Methylthioformaldin zu *Dimethylthioformaldiniumjodid*, $(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2J$, welches bei 162° schmilzt, sich in Aether nicht, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löst; die wässerige Lösung reagirt neutral. Das entsprechende *Chloroplatinat*, $[(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2]_2PtCl_6$, ist hellgelb und krystallinisch. Das Jodid wird von Kalilauge nicht angegriffen; mit Silberoxyd giebt es die Ammoniumbase, die sich jedoch beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung zersetzt. — Die Einwirkung von *Aminen* auf die mit Schwefelwasserstoff behandelte *Formaldehyd*lösung giebt, je nach den Versuchsbedingungen, sehr verschiedene Resultate. In sehr concentrirten und in warmen Lösungen bilden sich fast ausschliefslich polymere Thialdehyde, bei mittlerer Concentration und bei einem Ueberschusse an Aldehyd oder Schwefelwasserstoff entstehen schwefel- und stickstoffhaltige, leicht bewegliche und mit Wasserdämpfen flüchtige Oele.

P. Chautard[1]) stellte *Monojodaldehyd*, CH_2JCHO, dar, indem Er eine Mischung von 5 Thln. Jod, 2 Thln. Jodsäure und 15 Thln. 30procentiger wässeriger Aldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Sommer gewöhnlich drei bis vier, im Winter acht Tage stehen liefs, bis das Jod vollständig verschwunden war. Nun werden circa 50 Thle. Wasser hinzugesetzt und wird der schwere Jodaldehyd, der sich dadurch abscheidet, in ätherischer Lösung durch Quecksilber entfärbt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Jodaldehyd als farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,14 bei 20°; er ist nicht brennbar, nicht unzersetzt destillirbar und erstarrt nicht bei — 20°. Am Licht

---

[1]) Compt. rend. 102, 118.

schwärzt er sich und bei 80° zersetzt er sich völlig. Er verbindet sich mit Disulfit; durch Potasche und Soda wird er schnell unter Bildung von Jodoform zersetzt. Mit Ammoniak reagirt er in complicirterer Weise; unter anderen Substanzen entstehen dabei *Oxytrialdin*, C_6H_9NO, und *Oxypentaldin*, $C_{10}H_{15}NO$. Brom oder Chlor verdrängen das Jod aus dem Jodaldehyd und geben gechlorte und gebromte Producte. Mit Cyankalium scheint er sich zu *Cyanaldehyd* umzusetzen, einer farblosen, nufsartig riechenden Flüssigkeit. — W. Popplewell Bloxam und E. F. Herroun [1]) konnten nach Chautard's Vorschrift *Jodaldehyd* nicht erhalten; Sie beschreiben die gleichzeitige Einwirkung von Jod und Salpetersäure auf Alkohol, welche indefs zu irgend welchen abgeschlossenen Ergebnissen nicht führte. Auf Erörterungen zwischen Denselben und Chautard über die Darstellbarkeit von Jodaldehyd sei verwiesen [2]).

E. Puchot [3]) hat gefunden, dafs dem *Aldehydharz* die Zusammensetzung $C_{48}H_{64}O_{10} \pm n H_2O$ zukomme; Er hat ferner dessen Verhalten in einem trockenen und einem feuchten, oder abwechselnd trockenen und feuchten Luftstrom untersucht und Veränderungen festgestellt, die es bei verschiedenen Temperaturen erleidet; die Ergebnisse sind indessen derart, dafs hier nur darauf verwiesen zu werden braucht.

Nach H. Gautier [4]) wird wasserfreies *Chloral* durch trockenes *Chlor* im Sonnenlicht sehr schnell in *Tetrachlorkohlenstoff*, Kohlenoxychlorid und Salzsäure zerlegt: $CCl_3CHO + 4Cl = CCl_4 + COCl_2 + HCl$.

Nach M. Spica [5]) entsteht *Chloralthiobenzamid*, $CCl_3CH(OH)(C_6H_5CSNH)$, wenn gleiche Moleküle wasserfreien Chlorals und *Thiobenzamids* circa 20 Minuten am Rückflufskühler erhitzt werden. Hierbei entstehen aufserdem geringe Mengen von Schwefel- und Chlorwasserstoff sowie eine ölige Substanz, die sich durch Abpressen des Reactionsproductes entfernen läfst. Der Rückstand, die zuerst erwähnte Verbindung, wird zur Reinigung mehrmals

[1]) Chem. News 53, 301. — [2]) Chem. News 54, 87; 133. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 9, 422. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 86. — [5]) Gazz. chim. ital. 16, 182.

in kaltem Alkohol aufgenommen und durch Wasser wieder abgeschieden. Man erhält auf diese Weise gelbliche Krystalle, die bei 104° schmelzen und sich in Aether, Benzol u. s. w. leicht lösen. — Die Reaction zwischen *Butylchloral* und *Thiobenzamid* verläuft nicht so einfach; neben Ammoniumchlorid entstehen eine bei 120 bis 121° und eine bei 130 bis 131° schmelzende Substanz; beide schwefelfrei, aber stickstoffhaltig, die letztere vielleicht identisch mit der schon längere Zeit bekannten Verbindung von *Butylchloral* mit *Benzamid* [1]).

O. Magnanimi [2]) stellte *Trichlormethyläthylacetal*, $CCl_3CH(OCH_3, OC_2H_5)$, durch Erhitzen von *Tetrachloräther*, $CCl_3CHClOC_2H_5$, mit Methylalkohol dar [3]). Es besteht aus einer campherähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 192 bis 195° (193,4° corr.) siedet und bei 24° die Dichte 1,32 besitzt. — *Trichlordimethylacetal*, $CCl_3CH(OCH_3)_2$, siedet bei 183,2° (corr.), besitzt die Dichte 1,40 bei 0°, 1,28 bei 100° und wurde aus Methylalkohol und *Tetrachloräthylmethyläther*, $CCl_3CHCl-OCH_3$, dargestellt. Den letzteren erhält man aus *Chloralmethylalkoholat* und fünffach Chlorphosphor als eine bei 178° (corr.) siedende Flüssigkeit von der Dichte 1,54 bei 0°, 1,39 bei 100°.

A. Claus und E. Trainer [4]) stellten bei Wiederholung älterer Versuche über denselben Gegenstand fest, dafs bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Moleküle von *Aldehyd* und *Methylalkohol* im günstigsten Falle nur die Hälfte des Aldehyds und Alkohols nach folgender Gleichung umgesetzt wird: $CH_3CHO + CH_3OH + HCl = CH_3CHCl-O-CH_3 + H_2O$, während die andere Hälfte des Alkohols mit einem Viertheil des Aldehyds sich zu *Dimethylacetal* umsetzt: $CH_3CHO + 2(CH_3OH) = CH_3CH(OCH_3)_2 + H_2O$, und von dem letzten Viertheil des Aldehyds ein Theil nach der Gleichung $2CH_3CHO + 2HCl = H_2O + CH_3CHCl-O-CHClCH_3$ *Dichloräther* bildet; der Rest verharzt. Die Menge des *Monochloräthylmethyläthers*, $C_2H_4Cl-O-CH_3$, und des Dichloräthers besimmten Sie durch Ueberführung derselben mittelst Natriumisobutylalkoholats in

---

[1]) JB. f. 1877, 609. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 330. — [3]) JB. f. 1871, 389; f. 1872, 438. — [4]) Ber. 1886, 3004; vgl. JB. f. 1858, 289; f. 1883, 402.

Methylisobutylacetal, $CH_3CH(OCH_3, OC_4H_9)$ (125 bis 130° Siedepunkt) und in *Diisobutylacetal*, $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ (Siedepunkt 170°). Bei Anwendung von *Aethylalkohol* und Aldehyd sind die Ausbeuten an Dichloräther bedeutend reichlicher, daneben treten *α-Chloräther*, $CH_3CClH-OC_2H_5$, und *Diäthylacetal* auf. Der Siedepunkt von *Aethylisobutylacetal*, $CH_3CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)$, liegt bei 155°. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol* zeigen noch weniger Neigung, bei der in Rede stehenden Reaction den bezw. α-Chloräther zu bilden, als Methylalkohol. Bei Anwendung von 2 Mol. Isoamylalkohol und 1 Mol. Aldehyd entstand nur *Diisoamylacetal* (Siedepunkt 209 bis 211°). Der Siedepunkt von *Aethylisoamylacetal*, $CH_3CH(OC_2H_5)(OC_5H_{11})$, wurde zu 165° gefunden. — Claus und Trainer besprechen auch noch die Einwirkung von *Acetaldehyd* auf *Phenol*, α- und *β-Naphtol*; auf diese Angaben braucht jedoch, nach einer Kritik derselben durch L. Claisen [1]), nur verwiesen zu werden. Nach Claisen verbindet sich *α-Naphtol* mit *Benzaldehyd* zu *Benzal-di-α-naphtol*, $C_6H_5CH(C_{10}H_6OH)_2$, einem weifsen pulverigen Körper, der sich in Alkalien löst; durch Oxydation nimmt diese Lösung rasch eine dunkelrothviolette, wenig beständige Färbung an. — Aus *β-Naphtol* und Benzaldehyd dagegen entsteht, wenn ihre mit etwas Salzsäure versetzte Lösung in Eisessig einige Tage recht niedriger Temperatur ausgesetzt wird, *Benzalglycoldinaphtylacetal*, $C_6H_5CH(OC_{10}H_7)_2$, welches bei 203 bis 205° schmilzt und, mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, in *Benzaldinaphtyloxyd*, $C_6H_5CH(-C_{10}H_6-)_2O$, übergeht. Diese Verbindung (Schmelzpunkt 189° bis 190°) ist identisch mit einem von Trzinski erhaltenen Condensationsproducte, dem dieser die Formel $C_{68}H_{46}O_3$ zuschrieb [2]); sie läfst sich auch durch Erwärmen von β-Naphtol und Benzaldehyd mit Eisessig und etwas Salz- oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade, oder ohne Condensationsmittel auf 200° gewinnen. Ganz ähnlich wie Benzaldehyd verhält sich *Acetaldehyd* gegen β-Naphtol; nach Belieben kann entweder *Aethylidendi-β-naphtylacetal*, $CH_3CH(OC_{10}H_7)_2$ (Schmelzpunkt 200 bis

---

[1]) Ber. 1886, 3316. — [2]) JB. f. 1884, 1016.

201°), oder *Aethylidendi-β-naphtyloxyd*, $CH_3CH(-C_{10}H_6-)_2O$ (Schmelzpunkt 173°), erhalten werden. *β-Naphtylacetat* und *β-Naphtyloxyd* reagiren nicht mit *Benzaldehyd* bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

W. Marckwald[1]) hat unter den Zersetzungsproducten des *rhodanwasserstoffsauren Thialdins*, welche bei längerem Sieden von dessen wässeriger Lösung sich bilden, zwei neue *Thioaldehyde* CH_3CHS, aufgefunden. — Das rhodanwasserstoffsaure Thialdin bereitete Er durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Sulfocyankalium in eine Lösung von Thialdin in der äquivalenten Menge dreiprocentiger Salzsäure. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heifsem, aus dem es in langen Nadeln krystallisirt; ferner in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 132°; seine Zusammensetzung ist $C_6H_{13}NS_2.CNSH$. Wird es in wässeriger Lösung am Rückflufskühler gekocht, so bilden sich drei neue Verbindungen: *γ-Trithioaldehyd*, $(C_2H_4S)_3$, *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*, $(C_2H_4S)_2CNSH$, und *Thioaldehyd*, C_2H_4S. Die beiden erstgenannten scheiden sich in Form eines gelblichen Oeles ab, aus dem sich durch Wasserdampf der γ-Thioaldehyd in Form langer, weifser Nadeln übertreiben läfst. Dieser ist in Wasser nicht, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 76° und siedet bei 242°. Von den durch Klinger[2]) beschriebenen zwei trimolekularen Thialdehyden unterscheidet er sich dadurch, dafs er mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid amorphe, unlösliche Verbindungen, mit *Silbernitrat* nur eine Verbindung $(C_2H_4S)_3.3AgNO_3$ giebt. Die letztere krystallisirt in Blättchen, die durch Schwefelsilber braun gefärbt sind und sich in Wasser leicht lösen. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol erweist sich der γ-Trithioaldehyd beständig; durch siedende Kalilauge wird aus ihm Aldehydharz unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkalium erzeugt; die beiden Klinger'schen[2]) Trithialdehyde erweisen sich als indifferent gegen dieses Agens. Die Dichte der neuen Verbindung entspricht der oben gegebenen Formel. Durch concentrirte Schwefelsäure

---

[1]) Ber. 1886, 1826. — [2]) JB. f. 1878, 616.

wird der γ-Thialdehyd klar gelöst; Wasser scheidet ihn daraus wieder ab. — Der nicht flüchtige Theil des ursprünglichen gelben Oels besteht aus *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*, $(C_2H_4S)_2CNSH$, nach Marckwald vielleicht $S=[-CH(CH_3)-S-]_2=C=NH$. Dieselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich; aus heifsem Wasser oder Alkohol krystallisirt sie in weifsen Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie klar und unverändert aufgenommen; bei 138° schmilzt sie, bei 170° zersetzt sie sich. Mit *Silbernitrat* giebt sie eine Verbindung $C_5H_9NS_3$ $AgNO_3$, mikroskopische, in Wasser leicht lösliche und in der Hitze sich leicht zersetzende Nädelchen; die *Platinchlorid*verbindung $(C_5H_9NS_3)_2.PtCl_4$ besteht aus einem krystallinischen Niederschlage. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat erzeugen schwach gelbe, amorphe Niederschläge. Mit Eisenchlorid giebt diese Säure die Rhodanreaction nicht; beim Kochen mit Kali spaltet sie sich und es entstehen Aldehydharz, Schwefel- und Rhodankalium; mit heifsem alkoholischem Quecksilberchlorid entstehen Schwefelquecksilber und Aldehyd. In Ammoniak löst sich die Verbindung und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden. — In der beim Kochen des Thialdinrhodanats entstandenen Lösung ist *Thioaldehyd*, CH_3CHS, enthalten, eine bei 40° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischt. Dieser Thialdehyd besitzt einen aufserordentlich heftigen Geruch; seine Dampfdichte entspricht der angeführten Formel. In wässeriger Lösung polymerisirt er sich nach und nach; die dabei entstehende Substanz scheidet sich als Oel ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird dieser Thialdehyd zu *β-Trithioaldehyd*, durch concentrirte Salzsäure zu γ-Trithioaldehyd polymerisirt. Mit Disulfit geht er keine Verbindung ein, durch Ammoniak wird er augenblicklich in Thialdin, durch andere Amine (z. B. *Methylamin*) in ähnlich construirte Basen verwandelt. Aus Silbersalpeter, Platinchlorid und Bleisalpeter scheidet er sofort Schwefelmetalle ab. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure *Aldehyd*lösungen erhielt Marckwald das bereits von Klinger (l. c.) beschriebene, bald erstarrende Oel, aus dem Er durch Abpressen und Umkrystallisiren eine *Verbindung* $C_2H_4S + C_2H_4O$

$= CH_3CH=[-O-, -S-]=CHCH_3$ gewinnen konnte. Sie schmilzt bei 60 bis 61°, krystallisirt in langen Nadeln und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein leicht flüchtig. Ihre Dampfdichte entspricht der mitgetheilten Formel.

Derselbe [1]) untersuchte das aus *Thioaldehyd* und *Methylamin* (S. 1628) entstehende *Methylthialdin*, $C_7H_{15}NS_2$, genauer. Es scheidet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen der Generatoren als Oel ab, welches bald zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, weifsen Nadeln. Es schmilzt bei 79°, besitzt schwach alkalische Reaction und ist mit Wasserdämpfen, allerdings unter theilweiser Zersetzung, flüchtig. Für sich erhitzt, erleidet es vollständigen Zerfall. Seine *Salze* sind leicht löslich und zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen. Das *salzsaure Salz*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt, besteht aus weifsen, mikroskopischen Nadeln; seine Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen blauweifsen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben, welcher viel Schwefelplatin enthält. Das *rhodanwasserstoffsaure Salz*, $C_8H_{16}N_2S_3$, aus Alkohol in Säulen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirend und in kaltem Wasser schwer löslich, zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung ähnlich wie Thialdinrhodanat; es entstehen *γ-Trithioaldehyd* und *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure* [2]), was nach Marckwald sehr zu Gunsten der oben angeführten Constitutionsformeln spricht sowie dafür, dafs dem *Thialdin* die nachstehende zukomme: $CH_3-\overline{CH-S-CH(CH_3)-NH-CH(CH_3)-S}$. — *Methylthialdin* läfst sich auch erhalten, indem man 10 procentige Aldehydlösung unter Abkühlen mit Methylamin in geringem Ueberschusse versetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Methylthialdin scheidet sich dabei nach und nach als Oel ab, welches bald erstarrt. Bei Abänderung der Bedingungen gelingt es nicht, Krystalle von Methylthialdin zu erhalten. — Marckwald wiederholte auch Hofmann's Versuche [3]) über die Ein-

[1]) Ber. 1886, 2378. — [2]) S. 1627. — [3]) JB. f. 1857, 369.

wirkung von *Jodmethyl* auf *Thialdin*; sie verläuft nach Ihm wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Thialdin und *Methylthialdin-Jodmethylat*, $2\,C_6H_{13}NS_2 + 2\,CH_3J = C_6H_{14}NS_2J + C_7H_{15}NS_2.CH_3J$. Das letztere bildet sich auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf ätherisches *Methylthialdin* in Form roth gefärbter Krystalle; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether als weifses Krystallpulver abgeschieden. Seine Lösung wird durch verdünntes Alkali nicht verändert; durch concentrirtes Alkali dagegen, durch Silberoxyd und durch concentrirte Barytlösung wird es zersetzt, theilweise unter Bildung von Aldehyd und von Methylthialdin.

G. A. Barbaglia[1]) bespricht abermals[2]) die Einwirkung von *Schwefel* auf *Valeraldehyd*, bei der Er jetzt einen neuen krystallisirenden Körper in den zwischen 250 und 300° siedenden Theilen des Rohproductes aufgefunden hat. Es ist nach Ihm *Trisulfovaleraldehyd*, $C_5H_6S_3 = CH_2{=}(-S-){=}CH-CH{=}(-S-){=}CH-CHS$, bei 94,5° schmelzend, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. — Auf die nähere Beschreibung der in Rede stehenden Reaction sei verwiesen, ebenso auf eine Arbeit Desselben[3]) über den *trimolekularen Isobutyraldehyd*[4]), da es sich sowohl hier wie dort nur um unabgeschlossene Versuche handelt.

S. Zeisel[5]) hat gezeigt, dafs *Crotonaldehyd* im Dunkeln und in der Kälte sich mit 2 At. Chlor zu *α-β-Dichlorbuttersäurealdehyd*, $CH_3CHCl-CHCl-CHO$, vereinigt, und dafs auf diesen bei gewöhnlicher Temperatur resp. ohne Kühlung und im Tageslichte Chlor unter Bildung von *α-β-Dichlorbutyrylchlorid*, $CH_3-C_2H_2Cl_2-COCl$, einwirkt. Dieses Chlorid siedet bei 160 bis 162° (163,4 bis 164,3° corr., unter 30 mm Druck bei 67,5 bis 71°). Im Zustande völliger Reinheit wurde es allerdings nicht erhalten, sondern verunreinigt noch mit Spuren chlorreicherer Substanzen. Es ist farblos, raucht an der Luft, besitzt einen widerlichen Geruch und einen Dampf, welcher die Schleimhäute sehr an-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 426. — [2]) JB. f. 1884, 1034. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 430. — [4]) JB. f. 1872, 448; f. 1873, 472. — [5]) Monatsh. Chem. 7, 359.

greift. Mit Wasser — dem zweckmäfsig Natriumdicarbonat zugefügt wird — setzt es sich zu *α-β-Dichlorbuttersäure* um, welche nach Zeisel bei 132 bis 133° (corr.) unter 27 mm Druck siedet und bei 57 bis 59° schmilzt [1]). Sie zerfliefst, mit wenig Wasser befeuchtet; auf weiteren Wasserzusatz tritt Trübung oder ölige Abscheidung ein, durch Bildung eines Hydrats hervorgerufen, welches sich nur in viel Wasser löst. Ihr *Silbersalz*, $C_4H_5Cl_2O_2Ag$, ist anscheinend krystallinisch und löst sich in verdünnter Salpetersäure nur schwer; das *Baryumsalz* ist amorph und leicht löslich; der *Methyläther*, $C_4H_5Cl_2O_2(CH_3)$, ein schweres, obstartig riechendes Oel, das bei 82,7 bis 85,7° (corr.) unter 28 mm Druck siedet. Beim Erhitzen nur schwierig, leicht dagegen durch überschüssige Kalilauge, entstehen aus der Säure *α-* und *β-Monochlorcrotonsäure*. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das *Butylchloral*, welches bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, nicht aus etwa primär erzeugtem Crotonaldehyd sich gebildet haben kann [2]).

A. Lieben und S. Zeisel [3]) beschrieben den *Tiglinaldehyd* [4]) (*α-β-Dimethylacroleïn*, identisch mit *Guajol*), $CH_3CH{=}CH(CH_3)CHO$, und die Producte, welche aus ihm bei Reduction und Oxydation entstehen. Zu seiner Darstellung werden molekulare Mengen von *Acet-* und *Propionaldehyd* 24 bis 30 Stunden auf 100° mit dem gleichen Volumen einer Lösung erhitzt, welche 27,7 Proc. an wasserfreiem, essigsaurem Natrium enthält. Aus dem Producte gewinnt man den Tiglinaldehyd durch Destillation. Er siedet bei 115,8° (corr.), besteht aus einer farblosen, durchdringend riechenden Flüssigkeit, die sich in der 30- bis 40fachen Menge Wasser löst und mit Brom zu einem *Dibromvaleraldehyd*, C_5H_8BrO, verbindet. Mit Natriumdisulfit geht er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. — Seine Constitution geht aus folgenden Reactionen hervor. Durch Eisen und 50procentige Essigsäure wird Tiglinaldehyd zu einem *Valeraldehyd*, *Amylalkohol* und zu *α-β-Dimethylallylalkohol* reducirt. Dieser Valeraldehyd ist

---

[1]) JB. f. 1883, 1058. — [2]) JB. f. 1883, 961. — [3]) Monatsh. Chem. 7, 53. — [4]) JB. f. 1882, 742.

ethylmethylacetaldehyd (*Hydrotiglinaldehyd*), $(C_2H_5, CH_3)CHCHO$. r siedet bei 90 bis 92°; er liefert bei der Oxydation mit Chromäuremischung *Hydrotiglinsäure* [1]), aus welcher durch Kaliumermanganat *Aethylmethyloxyessigsäure*, $(C_2H_5, CH_3)C(OH)CO_2H$, argestellt werden konnte [2]). Der Amylalkohol besteht aus dem is jetzt nicht bekannt gewesenen *Methyläthylcarbincarbinol*, $C_2H_5, CH_3)CH-CH_2OH$. Er siedet bei 128,6 bis 129° (corr.) und esitzt, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, das spec. ewicht 0,8312 bei 0°, sowie 0,8177 bei 20,2°. Er ist optisch inctiv. Sein *Acetat*, $C_5H_{11}-C_2H_3O_2$, siedet bei 141,6° (corr.) und esitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8963; das ihm entsprechende *Bromid*, $C_5H_{11}Br$, siedet bei 116,5 bis 118° und hat das spec. ewicht 1,222 bei 15,7°, ebenfalls auf Wasser gleicher Tempeatur bezogen. Durch Oxydation des Alkohols entstehen Kohlenäure, Ameisensäure, Essigsäure, die oben beschriebene Valerianäure und *Aethylmethylketon* [3]). — Der ungesättigte Tiglinalkohol urde nicht dargestellt. Er wurde durch Brom in ein Bromid nd dieses durch Kochen mit Wasser in *Pentenylglycerin*, $H_3CH(OH)C(CH_3, OH)CH_2OH$, — neben Tiglinaldehyd — überefführt und auf diese Weise zugleich von dem Amylalkohol geennt. Dieses Glycerin besteht aus einer sehr dicken, farblosen, it Wasser mischbaren Flüssigkeit, die bei einem Drucke von 23 is 24 mm bei 157,3 bis 159,3° (corr.), bei einem solchen von 0 mm bei 163,4 bis 165,4° (corr.) übergeht. Durch Erhitzen mit aliumdisulfat scheint aus ihr Tiglinaldehyd zu entstehen. Das ntsprechende *Triacetin*, $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$, aus dem Glycerin durch ssigsäureanhydrid erhalten, ist farblos, dicklich, in Wasser unslich; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (unter 8 bis 19 mm, bei 148,5 bis 149,5°). — Durch Sauerstoff wird *Tignaldehyd* schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure, meisen-, Essig- und Tiglinsäure [4]), aufserdem zu Säuren, die it Wasserdampf nicht flüchtig sind, und wahrscheinlich zu ethylmethylketon oxydirt.

[1]) JB. f. 1879, 641. — [2]) JB. f. 1879, 645; f. 1880, 812. — [3]) JB. f. 1871, 33. — [4]) JB. f. 1870, 673.

A. Biedermann[1]) hat die von A. Peter[2]) begonnene Untersuchung des *β-Thiophenaldehyds*, $C_4H_3S{-}CHO$, fortgesetzt. Für die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *β-Acetothiënon*, $C_4H_3S{-}CO{-}CH_3$, änderte Er die Peter'sche Vorschrif in die folgende ab. Zu einer Mischung aus 50 Thln. Thiophen 500 Thln. Petroläther und 55 Thln. Acetylchlorid setzt man nac und nach und unter Umschütteln 160 Thle. Aluminiumchlori wobei sich eine feste Verbindung des letzteren mit Acetothiën abscheidet. Nun erwärmt man bis zum Aufhören der Salzsäu entwickelung, gieſst die Flüssigkeit ab und behandelt sie no mals mit 5 Thln. Acetylchlorid nebst 50 Thln. Aluminiumchlo Das feste Reactionsproduct wird durch Eiswasser zersetzt, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben und fractionirt. Es siedet bei 213°. 12 Thle. desselben trägt man nun in eine Lösung von 50 Thln. Permanganat und 12 Thln. Natronhydrat in 4000 Thln. Wasser ein, säuert nach beendeter Oxydation die filtrirte Lösung an und zieht die bei dieser Operation entstandene *β-Thiënylglyoxylsäure*, $C_4H_3S{-}CO{-}CO_2H$, durch Aether aus. Durch Alkali läſst sich die Säure von unangegriffenem Keton leicht trennen; aus den alkalischen Lösungen wird sie durch Mineralsäuren als ein allmählich erstarrendes Oel abgeschieden. Um den Thiophenaldehyd aus ihr darzustellen, destillirt man sie 5 g-weise im Kohlensäurestrom. Das halb ölige, halb krystallinische Destillat wird mit Sodalösung behandelt, der zurückbleibende Aldehyd in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. *β-Thiophenaldehyd* besteht aus einem blaſsgelben, wie Benzaldehyd riechenden Oel; er siedet bei 198°; bei 21° ist sein specifisches Gewich auf Wasser gleicher Temperatur bezogen, 1,215. Er giebt d üblichen Farbenreactionen und Condensationsproducte der Al hyde, steht aber dabei in seinem Verhalten dem Benzalde näher wie dem Furfurol, welches ihm ganz analog constituirt — Die *Phenylhydrazin*verbindung, $C_4H_3S{-}CH{=}N_2H{-}C_6H_5$, stallisirt aus Alkohol in gelben, bei 119° schmelzenden Na Sie bildet sich auch fast quantitativ aus dem *Phenylhydrazi*

---

[1]) Ber. 1886, 636, 1853. — [2]) JB. f. 1885, 1377, 1634.

β-Thiënylglyoxylsäure (Schmelzpunkt 161°), wenn dasselbe im Oelbade auf 180° erhitzt wird; der Aldehyd läſst sich aus ihr nicht in befriedigender Weise abscheiden. — *β-Thiophenaldoxim*, $C_4H_3S-CH=NOH$, in üblicher Art dargestellt, krystallisirt aus Aether in weiſsen, bei 128° schmelzenden Nadeln. — Auch durch Erhitzen von *Thiophenmandelsäure*, $C_4H_3S-CH(OH)CO_2H$, mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° lieſs sich der Thiophenaldehyd nicht darstellen, wahrend *Mandelsäure* selbst unter diesen Bedingungen glatt in Benzaldehyd und Ameisensäure zerfiel. — An der Luft verwandelt sich Thiophenaldehyd in Thiophensäure. — *Thiënylalkohol*, $C_4H_3S-CH_2OH$, kann durch Einwirkung concentrirter Kalilauge auf den Aldehyd dargestellt werden; nebenher entsteht thiophensaures Kalium. Er siedet bei 207°, besitzt einen schwach aromatischen Geruch und liefert mit Acetylchlorid einen fruchtartig riechenden Ester. Durch Salzsäure wird aus dem Alkohol das *Thiënylchlorid*, $C_4H_3S-CH_2Cl$, erzeugt, eine farblose, nach Benzylchlorid riechende Flüssigkeit. — *Thiënylacrylsäure*, $C_4H_3S-CH=CH-CO_2H$, durch siebenstündiges Kochen von 3 Thln. Aldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. essigsaurem Natron erhalten, krystallisirt aus heiſsem Wasser in weiſsen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Ihr *Ammoniak*salz giebt mit Eisenchlorid einen orangerothen, mit Kupfersulfat einen malachitgrünen, mit Chlorcalcium einen weiſsen, krystallinischen Niederschlag. Das *Silber*salz, $C_7H_5SO_2Ag$, ist ein weiſser, voluminöser Niederschlag.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

R. Leuckart und E. Bach[1]) fanden, daſs beim Erhitzen von *ameisensaurem Ammoniak* mit *Benzaldehyd* auſser *Tribenzylamin*[2]) noch *Formyldibenzylamin*, $(C_6H_5-CH_2)_2NOCH$ — der früher erwähnte, bei 52° schmelzende Körper; es siedet oberhalb

[1]) Ber. 1886, 2128. — [2]) JB. f. 1885, 928.

360° unter Zersetzung, liefert mit Salzsäure erhitzt, *salzsaures Dibenzylamin*, aus dem es durch Erhitzen mit ameisensaurem Natrium wieder dargestellt werden kann — *Dibenzylamin*, *Formylmonobenzylamin* und *Benzylamin* entstehen. — *Benzophenon*, mit der 1½fachen Menge *Ammoniumformiat* vier bis fünf Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, geht fast quantitativ, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, in *Formylbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH{-}NH{-}CHO$, über, welches aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt und oberhalb 360° unzersetzt siedet. Das aus ihm beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure entstehende *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CHNH_2$, ist mit dem von Friedel und Balsohn beschriebenen identisch[1]). Diese Base besteht aus einem farblosen Oel vom Siedepunkt 288 bis 289°; ihr *kohlensaures Salz* schmilzt bei 91°, ihr *salzsaures* Salz, $(C_6H_5)_2CHNH_3Cl$, bei 270°; dem *Chloroplatinat*, lanzettförmigen Nadeln, kommt die Formel $[C_{13}H_{14}NCl]_2.PtCl_4$ zu. Aus dem salzsauren Salz und Kaliumcyanat wurde der bei 143° schmelzende *Monobenzhydrylharnstoff*, $(C_6H_5)_2CH{-}NHCONH_2$, erhalten. — Aus *Campher* und *ameisensaurem Ammoniak* bildet sich bei 230 bis 240° eine bei 60° schmelzende Formylverbindung, durch deren Verseifung eine bei 199 bis 200° siedende *Base* gewonnen werden kann.

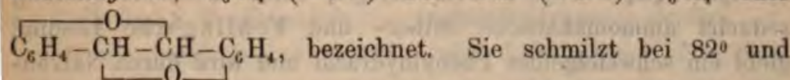
Nach O. Tschacher[2]) condensirt sich *m-Mononitrobenzaldehyd* — im Gegensatz zu Benzaldehyd — unter dem Einflufs concentrirter Schwefelsäure mit *Benzol* zu *m-Mononitrotriphenylmethan*, welches aus Ligroïn in Krystallen vom Schmelzpunkt 90° erhalten wird. Mit *Toluol* condensirt sich der Nitrobenzaldehyd zu *m-Mononitrophenylditolylmethan*, $C_{21}H_{19}NO_2$. Beide Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

F. Tiemann[3]) hat nachgewiesen, dafs *Benzaldehyd* durch heifsen Eisessig und Zinkstaub sehr leicht zu *Benzylacetat*, $C_6H_5CH_2O(C_2H_3O)$, reducirt wird. Bei derselben Behandlung von *p-Oxybenzaldehyd* entsteht *Di-p-acetoxyisohydrobenzoïn*, $(C_2H_3O){-}OC_6H_4{-}CH(OH){-}CH(OH){-}C_6H_4O{-}(OC_2H_3)$, welches aus

---

[1]) JB. f. 1880, 494. — [2]) Ber. 1886, 2463. — [3]) Ber. 1886, 354.

verdünntem Alkohol in weifsen, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol. Unzersetzt destillirbar ist es nicht; von concentrirter Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt; durch Kalilauge läfst es sich leicht in Essigsäure und *Di-p-oxyisohydrobenzoïn*, $C_6H_4(OH)CH(OH)CH(OH)C_6H_4(OH)$, spalten. Letzteres ist identisch mit dem früher [1]) als *p-Oxybenzylalkohol* beschriebenen Körper. — Aus *Salicylaldehyd* entsteht durch Eisessig und Zinkstaub eine Substanz $C_{14}H_{10}O_2$, welche Tiemann als *Di-o-oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid*, $C_6H_4=(-O-)=CH-CH=(-O-)=C_6H_4$ oder



$C_6H_4-CH-CH-C_6H_4$ (mit zwei O-Brücken), bezeichnet. Sie schmilzt bei 82° und destillirt unter 30 bis 40 mm Druck bei 215 bis 220°, besitzt einen schwachen Geruch nach Fenchelöl und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in weifsen Nadeln; in Alkalien ist sie unlöslich, von Säuren wird sie schwer angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich roth. — *p-Oxybenzylalkohol* scheint sich bei Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von *p-Oxybenzaldehyd* zu bilden.

A. Schnell's [2]) Untersuchung über Derivate des *Mononitromethylsalicylsäurealdehyd* wurde bereits besprochen [3]).

Nach H. Oppenheimer [4]) wirkt concentrirtes, wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf *Terephtalaldehyd* [5]) ein unter Bildung von *Hydrobenzamidtrialdehyd*, $[C_6H_4(CHO)CH=]_3N_2$, eines weifsen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Pulvers, welches sich in Wasser, Aether und Alkohol nicht löst und durch Säuren in Terephtalaldehyd und Ammoniak zerlegt wird. Bei Oxydation desselben mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bildet sich eine in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Blättchen krystallisirende *Hydrobenzamidtricarbonsäure*, $[C_6H_4(CO_2H)CH=]_3N_2$. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine

[1]) JB. f. 1877, 615. — [2]) Chem. Centr. 1886, 469 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1884, 1044. — [4]) Ber. 1886, 574. — [5]) JB. f. 1876, 490.

alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd, oder auch, wenn letzteres gepulvert mit trockenem Ammoniak zusammenkommt, bildet sich ein *Xylylidendiamin*, $C_8H_8N_2=C_6H_4=(-CH=NH)_2$, welches aus glasartigen, spröden Krystallen besteht und sich gegen Säuren wie die soeben beschriebene Verbindung verhält. — *Terephtalaldehydsäure* [1]) reagirt nicht mit Ammoniak.

Derselbe [2]) erkannte in der bereits von Grimaux [3]) beschriebenen Substanz, welche durch Einwirkung einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Cyankalium auf eine eben solche alkoholische von *Terephtalaldehyd* entsteht [3]) einen *Benzoïndialdehyd*, $C_6H_4(CHO)CO-CH(OH)C_6H_4-CHO$. Diese Verbindung reducirt ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung, giebt ein schwefelgelbes Phenylhydrazid und wird durch Natronlauge zu Terephtalaldehyd, Benzoïndicarbonsäure und eine nicht näher untersuchte Alkoholsäure zerlegt. Die *Benzoïndicarbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)CO-CH(OH)C_6H_4CO_2H$, bildet sich aus ihr auch, wenn sie in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydirt wird. Die Säure krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln; sie ist unschmelzbar, läfst sich aber sublimiren. Ihr *Methyläther* schmilzt bei 126°. Aus der mit ihr isomeren *Terephtalaldehydsäure* [4]) läfst sie sich durch Cyankalium nicht darstellen. Durch Natriumamalgam wird sie zu *Hydrobenzoïndicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$, reducirt, die ihr sehr ähnlich ist, sich aber in Wasser nicht löst und nicht sublimirt. Durch Jodwasserstoffsäure wird die letztgenannte Säure zu *Dibenzyl*, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$, reducirt.

B. Homolka und W. Loew [5]) haben jetzt [6]) auch *Mononitroterephtaldehyd*, $C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$ [7]), mit Cyankaliumlösung behandelt und dadurch das *Kaliumsalz* der *Azoxyterephtalaldehydsäure*, $C_6H_3(CHO, CO_2H)-N-O-N-C_6H_3(CHO, CO_2H)$, erhalten. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether und Ligroïn läfst sich die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene und schnell mit Wasser gewaschene Aldehydsäure von einem rothen Harze

---

[1]) JB. f. 1885, 743. — [2]) Ber. 1886, 1814. — [3]) JB. f. 1876, 490. — [4]) JB. f. 1885, 743. — [5]) Ber. 1886, 1090. — [6]) JB. f. 1884, 1038. — [7]) JB. f. 1885, 1299.

trennen. Sie krystallisirt in fast farblosen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser lösen und sich bei 240° braun färben, bei 280° zersetzen. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu *Azoxyterephtalsäure*, $N_2O(C_6H_3[CO_2H]_2)_2$, oxydirt. Letztere krystallisirt aus Aether in gelben Blättchen, löst sich leicht in diesem und Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, zeigt in ätherischer Lösung schwach blaue Fluorescenz, liefert gelbgefärbte Alkalisalze und zersetzt sich zwischen 250 und 280° ohne zu schmelzen. Die aus ihr entstehende *Hydrazoterephtalsäure*, ein weifser krystallinischer Niederschlag, ist äufserst unbeständig; in eisessigsaurer Lösung wird sie durch Natriumnitrit zu *Azoterephtalsäure*[1]) oxydirt.

H. Oppenheimer[2]) erhitzte eine Lösung von *Terephtalaldehyd* in concentrirter Schwefelsäure acht bis zehn Stunden hindurch mit *Benzol* und erhielt dadurch den *Triphenylmethanmono-p-aldehyd*, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CHO$, welcher unter 46 mm Druck bei 190 bis 195° siedet, in einer Kältemischung erstarrt, aber bereits bei —15° wieder schmilzt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und giebt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit, $C_{20}H_{17}O_4NaS$. Durch Oxydationsmittel wird er zuerst in *Triphenylmethanmono-p-carbonsäure*, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$, die erst über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmilzt, später zu der ebenfalls nicht näher beschriebenen *Triphenylcarbinolmono-p-carbonsäure*, $C(OH)(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$, übergeführt.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin[3]) beschrieben einige Producte der Reduction von *m-Mononitro-α-methylzimmtaldehyd*[4]). Bei Behandlung desselben mit einem heifsen Gemisch der 16 fachen Menge Eisenvitriol und Ammoniak entsteht *m-Monoamido-α-methylzimmtaldehyd*, $C_{10}H_{11}NO$, der sich der filtrirten Lösung durch Aether entziehen läfst. Aus einem Gemisch von Aether mit Petroläther krystallisirt er in gelbgefärbten, moosähnlichen Krystallen, die bei 60° schmelzen. Er reducirt ammoniakalische

---

[1]) JB. f. 1881, 803. — [2]) Ber. 1886, 2028. — [3]) Ber. 1886, 1248, 1520. — [4]) Vgl. diesen Bericht, S. 956.

Silberlösung, liefert eine bei 157° schmelzende Verbindung mit *Phenylhydrazin*, $C_{16}H_{17}N_3$, die aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirt, und giebt mit Essigsäureanhydrid ein *Acetyl*derivat, $C_{10}H_{10}NO(COCH_3)$, kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkte 120°. In Säuren löst sich der Amidoaldehyd mit gelber Farbe. — Durch Reduction des Nitroaldehyds (15 Thln.) mit Zinn (60 Thln.) und concentrirter Salzsäure (60 Thln.) bei Gegenwart von Alkohol (150 Thln.) entsteht eine *Base* $C_{10}H_{11}N$, die aus Aether mit Hülfe von Petroläther in farblosen, glänzenden Blättern erhalten werden kann. Sie schmilzt bei 98° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur; in sauerstofffreier Atmosphäre siedet sie unter einem Drucke von 718 mm bei 271 bis 272° unzersetzt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und bräunt sich am Licht. Das *salzsaure*, *schwefelsaure* und *salpetersaure* Salz sind in Wasser leicht, in concentrirter Säure schwer löslich; das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{12}NCl)_2PtCl_4 . H_2O$, scheidet sich in feinen Nadeln ab, die sich nicht umkrystallisiren lassen. Es handelt sich hier um eine primäre Base; das *Acetyl*derivat, $C_{10}H_{10}N(COCH_3)$, krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in farblosen, verwachsenen Prismen, die bei 148° schmelzen; die *Benzyliden*verbindung, durch Erwärmen der Base mit Benzaldehyd dargestellt, erscheint aus Petroleumäther in hellgelben, verwachsenen Nädelchen und schmilzt bei 73°. Mit Chloroform und alkoholischem Kali giebt die Base die Isonitrilreaction. Die Dichte der Base entspricht der angegebenen Formel; die Constitution ist noch nicht aufgeklärt.

E. Schmidt[1]) berichtete über das Vorkommen von *Vanillin* in der *Asa foetida*. Man kann es ihr durch Aether und diesem wiederum durch Natriumdisulfitlösung entziehen; wird letztere mit Schwefelsäure erwärmt, so läfst sich, nach dem Verjagen der schwefligen Säure das Vanillin in Aether aufnehmen. Zur Reinigung führt man es nochmals in die Disulfitverbindung über; die Ausbeute an ihm ist nur eine sehr unbedeutende.

W. v. Miller und J. Spady[2]) fanden, dafs die Angaben

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 534. — [2]) Ber. 1886, 130.

Einhorn's [1]) über die Producte der Condensation zwischen *Chloral* und *Chinaldin* nicht richtig seien. Die von Einhorn als *Trichloräthylidenchinolin* beschriebene Verbindung, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8NCl_3 . H_2O$; der *Chinaldehyd* schmilzt bei 70 bis 71°, wie Sie dies bereits früher angegeben haben [2]). — Aus *Cincholepidin* und *Chloral* entsteht die Verbindung $C_{12}H_8NCl_3 . H_2O$, welche bei 175° schmilzt.

Ketone; Lactone.

P. Barbier und L. Raux [3]) untersuchten *Aceton*, *Benzophenon* und *Acetophenon* auf ihr Verhalten bei Rothgluth. Aus ersterem entsteht etwas theerige Substanz, Naphtalin, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethan und Wasserstoff. Das Benzophenon lieferte Benzol, Diphenyl, *p-Diphenylbenzol* (Schmelzpunkt 205°) und harzige Producte, aufserdem Acetylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff. Acetophenon erleidet zum gröfsten Theile vollständige Zersetzung; Benzol, Toluol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol und harzige Substanz bildet sich aus ihm, ferner Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Aethan.

Auf eine Abhandlung von Ch. Cloëz [4]) über *gechlorte Acetone* kann hier nur verwiesen werden.

Favorsky [5]) hat die Producte, welche bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf *Aethylmethyl*- und *Methylpropylketon* entstehen, mit Kalihydrat behandelt. Wird das Alkali in festem Zustande angewandt, so bilden sich *Aethyl*- und *Propylacetylen*; in alkoholischer Lösung erzeugt es *Dimethyl*- und *Aethylmethylacetylen*. *Aethylacetylen* und *Propylacetylen* werden bei 170 bis 180° durch alkoholisches Kali in Kohlenwasserstoffe übergeführt, welche keine Metallverbindungen mehr geben.

---

[1]) JB. f. 1885, 1311. — [2]) JB. f. 1885, 1552. — [3]) Compt. rend. **103**, 1559; Bull. soc. chim. [2] **46**, 268. — [4]) Ann. chim. phys. [6] **9**, 145 bis 221. — [5]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 247 (Corresp.); vgl. dazu JB. f. 1885, 666.

Auf Prioritätsstreitigkeiten zwischen C. Engler und P. Riehm [1]) einerseits und C. Beyer andererseits [2]) wegen der Arbeiten über Einwirkung von *Aceton* auf *Anilin* [3]) sei verwiesen.

R. Otto [4]) versuchte, in Verfolg früherer Arbeiten [5]), die Salze alkylsulfonirter Fettsäuren durch Erhitzen in *Sulfonketone* überzuführen: $2\,C_6H_5SO_2CH_2CO_2M = C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_5 + CO_3M_2$; Er erhielt dabei jedoch nur Sulfone. Dagegen entstanden die gesuchten Körper sehr leicht aus *Monochloraceton* und den *Natriumsalzen von Sulfinsäuren*. Derart stellte Er *Monophenylsulfonaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_3$, aus *Monochloraceton* und *benzolsulfinsaurem Natrium* dar: $CH_3COCH_2Cl + C_6H_5SO_2Na = CH_3COCH_2SO_2C_6H_5 + NaCl$. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden Blättchen, die bei 57 bis 58° schmelzen. Mit Brom entstehen aus ihm *Monobrom-* und *Dibromphenylsulfonaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2Br$ und $C_6H_5SO_2CH_2COCHBr_2$, die sich beide mit *benzolsulfinsaurem Natrium* zu *Diphenylsulfondimethylaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_5$, umsetzen, und zwar das letztere nach der Gleichung $C_6H_5SO_2CH_2COCHBr_2 + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O = C_{15}H_{14}S_2O_5 + C_6H_5SO_3Na + NaBr + HBr$. Das Doppelketon löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer; aus Eisessig krystallisirt es in glänzenden, harten Krystallen, die bei 149 bis 150° schmelzen. Gegen Natriumdisulfit, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und nascirenden Wasserstoff verhalten sich die Sulfonketone ganz wie gewöhnliche Ketone. — Auch *Tolyl-* und *Ditolylsulfonacetone* hat Otto dargestellt.

H. v. Pechmann und K. Wehsarg [6]) haben gefunden, dafs sich *Acetondicarbonsäure* [7]) in kaltgehaltener, wässeriger Lösung mit Natriumnitrit folgender Gleichung gemäfs umsetzt: $CO(CH_2CO_2H)_2 + 2\,NaNO_2 = CO[CH(NOH)]_2 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Das dabei sich bildende *Dinitrosoaceton* scheidet sich schon während der Reaction, vollständig aber erst auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Salpetersäure aus. Aus Holzgeist wird es in glänzenden,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **33**, 95. — [2]) J. pr. Chem. [2] **33**, 97. — [3]) JB. f. 1885, 987, 989. — [4]) Ber. 1886, 1641. — [5]) JB. f. 1885, 1587. — [6]) Ber. 1886, 2465. — [7]) JB. f. 1885, 1394, 2096.

prismatischen Krystallen erhalten, welche sich bei 143 bis 144° zersetzen; in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Durch heifses Wasser wird es unter Bildung von Blausäure und Kohlensäure zerlegt: $C_3H_4N_2O_3 = 2\,CNH + CO_2 + H_2O$. Das Dinitrosoaceton bildet orangegelbe, in verfilzten Nadeln krystallisirende *Alkalisalze*, deren rothgelbe Lösungen selbst beim Kochen sich nicht verändern. Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure giebt es eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien roth gefärbt wird. Mit *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* liefert das Dinitrosoaceton schön krystallisirende Verbindungen.

F. Szymanski [1]) hat durch Reduction des *Methylpropylketons* *Methylpropylpinakolin*, $C_{10}H_{20}O$, dargestellt. Das dabei als Hauptproduct auftretende *Methylpropylcarbinol* wurde durch Kaliumchromatmischung wieder zu Keton oxydirt. Das neben dem Carbinol sich bildende Pinakon verwandelt sich, mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in das Pinakolin, eine leichte, schwach gelbgefärbte, stark campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 182 bis 187° siedet. Weder mit Natriumdisulfid noch mit Phenylhydrazin liefert es Verbindungen. — Das Methylpropylketon wurde durch Zersetzen des *Aethylacetessigesters* mit 30procentiger Schwefelsäure gewonnen [2]).

E. Schleicher [3]) stellte verschiedene *Ketone* der *Thiophenreihe* mittelst Aluminiumchlorid und Säurechloriden dar. Aus Aethylthiophen erhielt Er auf diese Weise *Acetoäthylthiënon*, $C_4H_2S(C_2H_5)COCH_3$, als fruchtartig riechendes Oel vom Siedepunkt 248 bis 250° (corr.) und dem spec. Gewicht 1,0959 bei 20°. Das ihm entsprechende *Phenylhydrazid* krystallisirt in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 68° schmelzen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Keton unter Bildung von Essigsäure und *Aethylthiophenmono-* sowie *-disulfosäure* zerlegt. — *Thiënylhexylketon*, $C_4H_3SCOC_6H_{13}$, ist ein farbloses, hellgelbes

---

[1]) Ber. 1886, 1532. — [2]) Vgl. JB. f. 1880, 812; ferner JB. f. 1883, 980. — [3]) Ber. 1886, 660; vgl. JB. f. 1885, 1187.

aromatisch riechendes Oel, welches bei 304° (corr.) siedet, sich durch Hydroxylamin in das *Thiënylhexylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)C_6H_{13}$, vom Schmelzpunkt 49° verwandeln läfst, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Capronsäure und Thiophensäure (Schmelzpunkt 126 bis 127°) liefert. Durch concentrirte Schwefelsäure bilden sich aus dem Keton Heptylsäure und *β-Thiophensulfosäure*; das *Chlorid* der letzteren, *β-Thiophensulfochlorid*, $C_4H_3S-SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in weifsen Krystallen und schmilzt bei 43 bis 44° [1]). — *Aethylthienylhexylketon*, $C_2H_5-C_4H_2S-CO-C_6H_{13}$, siedet bei 329 bis 330°; es ist ein hellgelbes, nach Champignons riechendes Oel. Das ihm entsprechende *Acetoxim*, $C_2H_5-C_4H_2S-C(NOH)C_6H_{13}$, schmilzt bei 38 bis 39°; die Verbindung mit Phenylhydrazin konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entstanden Capronsäure und *Thiophendicarbonsäure* [2]); die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure lieferte Heptylsäure und ein Gemisch von *Aethylthiophenmono-* und *disulfosäure*.

H. Brunswig [3]) beschrieb einige Derivate des *Acetothiënons*, $C_4H_3SCOCH_3$ [4]). *Monobromacetothiënon*, $C_4H_3SCOCH_2Br$, durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons erhalten, durch die man dabei zur Entfernung des Bromwasserstoffs einen Kohlensäurestrom gehen läfst, ist ein hellgelbes, sich sehr schnell schwärzendes Oel, dessen Dampf die Schleimhäute heftig angreift. Im Vacuum destillirt es unzersetzt; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur spurenweise. Es ist leicht in Aether, Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn löslich; mit alkoholischem Ammoniak giebt es, unter Abscheidung von Bromammonium, eine blutrothe Lösung. Durch Oxydation geht es in *α-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°) über. — *Acetothiënonanilid*, $C_4H_3SCOCH_2NHC_6H_5$, aus dem Bromketon durch Anilin erhalten, am besten unter Anwendung alkoholischer Lösungen, krystallisirt aus Ligroïn in Blättchen, die bei 80° schmelzen. Durch Acetylchlorid wird es in *Acetothiënonacetanilid*,

---

[1]) JB. f. 1884, 1313. — [2]) JB. f. 1885, 1188. — [3]) Ber. 1886, 2890. — [4]) JB. f. 1884, 1052 f.

$C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)COCH_3$, übergeführt, welches aus Alkohol in braunen, derben, bei 141,5° schmelzenden Krystallen erhalten wird; es ist in Aether leicht, in Alkohol wenig, in Wasser nicht löslich. — *Nitrosoacetothiënonanilid*, $C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)NO$, aus dem alkoholischen Anilid mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in derben Rhomben vom Schmelzpunkt 81°; es löst sich in kaltem Alkohol und in Wasser nur wenig. — *Rhodanacetothiënon*, $C_4H_3SCOCH_2SCN$, mit Hülfe von Rhodankalium aus dem Bromid leicht zu erhalten, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen und schmilzt bei 88°; in Wasser löst es sich wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform leicht. — Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Bromketons mit Zinkstaub erhält man eine Verbindung $C_{12}H_{10}S_2O_2$ die aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt; sie ist unlöslich in Ligroïn und in Wasser. — *Dibromacetothiënon*, $C_4H_3SCOCHBr_2$, wurde ähnlich wie die Monobromverbindung dargestellt; es ist ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes schweres Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt; an der Luft zersetzt es sich; in Wasser und Ligroïn ist es fast unlöslich; in Aether, Alkohol u. s. w. löst es sich leicht. — *Zimmtsäurethiënylketon*, $C_4H_3SCOCH{=}CHC_6H_5$, bildet sich leicht aus Acetothiënon und Benzaldehyd unter dem Einfluſs trockenen Chlorwasserstoffs. Aus Ligroïn krystallisirt es in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 80° schmelzen; besonders gut krystallisirt es aus Aether. Mit *Brom* verbindet es sich zu *Dibromzimmtsäurethiënylketon*, $C_4H_3SCOCHBrCHBrC_6H_5$, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 157°.

R. Demuth [1]) fand, daſs reines *β-β-Methylacetothiënon* [2]), welches Er jetzt aus *β-Thiotolen* und *Acetylchlorid* mittelst Aluminiumchlorid darstellte, bei 25° schmilzt und bei 232 bis 233° (corr.) siedet. Das aus diesem Keton dargestellte *Phenylhydrazid* schmilzt bei 127 bis 128°, das *Acetoxim* bei 125°, das *Mononitroderivat* bei 120 bis 121°. Das von Demuth früher beschriebene, aus Theerthiotolen dargestellte Methylacetothiënon ist

---

[1]) Ber. 1886, 1859. — [2]) JB. f. 1885, 1635.

nach Seinen jetzigen Angaben ein Gemisch zweier Isomeren gewesen.

O. Pampel und G. Schmidt [1]) stellten mit Hülfe der Aluminiumchloridreaction *Phenyläthylketon* (*Propiophenon*), $C_6H_5COC_2H_5$, — aus Propionylchlorid und Benzol — *Naphtylmethylketon* (*Acetonaphton*), $C_{10}H_7COCH_3$, — aus Acetylchlorid und Naphtalin — dar und verwandelten diese Ketone in die üblichen Derivate. — Phenyläthylketon siedet bei 210 bis 211°; sein *Acetoxim*, $C_6H_5C(NOH)C_2H_5$, ist ein farbloses Oel; das *Bromid*, $C_6H_5COC_2H_4Br$, ein dunkles Oel, liefert mit Anilin das bei 38° schmelzende *Anilid*, $C_6H_5COC_2H_4NHC_6H_5$, mit Rhodankalium das ölige *Rhodanid*, $C_6H_5COC_2H_4SCN$. Das Phenylhydrazid des Ketons ist gleichfalls ölig. — Das Naphtymethylketon siedet bei 296 bis 299°, sein *Acetoxim*, $C_{10}H_7C(NOH)CH_3$, schmilzt bei 101°, das *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_7C(N_2HC_6H_5)CH_3$, bei 146°; das ölige Bromid liefert ein bei 130° schmelzendes *Anilid*, $C_{10}H_7COCH_2NHC_6H_5$, und das *Rhodanid* der Formel, $C_{10}H_7COCH_2SCN$.

K. Elbs [2]) gab ausführlichere Vorschriften zur *Darstellung* von *Homologen des Benzophenons*, zur *Reduction* der *Ketone* zu *secundären Alkoholen*, zur Darstellung der *β-Pinakoline* und *Synthese* von *Anthracenen* durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen, worüber bereits berichtet worden ist [3]).

K. Krekeler [4]) untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf einige *aromatische Ketone*. — *Benzylmethylketon*, $C_6H_5CH_2COCH_3$, mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Reaction, die sich dann von selbst vollendet, erhitzt, wird in *Benzylsulfosäure*, $C_6H_5CH_2SO_3H$, und Essigsäure zerlegt; läfst man dagegen die Säure bei Wasserbadtemperatur auf das Keton wirken, oder wendet man bei gewöhnlicher Temperatur Pyroschwefelsäure an, so entsteht *Benzylmethylketonsulfosäure*, deren *Blei*salz die Zusammensetzung $(CH_3COCH_2C_6H_4SO_3)_2Pb$ besitzt. — Aus *Acetophenon* und concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, oder Pyro-

---

[1]) Ber. 1886, 2896. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 180. — [3]) JB. f. 1885, 585, 1646; f. 1884, 1053. — [4]) Ber. 1886, 2623; vgl. diesen Bericht, S. 1646.

chwefelsäure bei anfänglicher Kühlung, entsteht *Acetophenon-ulfosäure*, $CH_3COC_6H_4SO_3H$, deren normal zusammengesetztes Bleisalz sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Die Säure selbst st sehr hygroskopisch; mit *Phenylhydrazin* verbindet sie sich zu ler in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung $CH_3C(N_2HC_6H_5)C_6H_4SO_3N_2H_2C_6H_5$, welche durch Aetzbaryt eicht in ihre Componenten serlegt wird. — Bei höherer Tempe-atur wird Acetophenon durch Schwefelsäure unter Bildung von Benzolsulfosäure und Benzoësäure unter lebhafter Reaction an-gegriffen. — Aus *Isobutyrothiënon* (vergl. diesen Bericht, Seite 1188) ildet sich auf analoge Weise *Isobutyrothiënonsulfosäure*, $(CH_3)_2CHCO–C_4H_2S–SO_3H$, und aus dieser durch *Phenylhydrazin* ie Verbindung $C_3H_7C(N_2HC_6H_5)–C_4H_2S–SO_3N_2H_2C_6H_5$, welche us heifsem Wasser gleichfalls in glänzenden Blättchen kry-tallisirt.

Nach H. Gautier[1]) entsteht bei Einwirkung von *Chlor* auf en Dampf von *Acetophenon* ein bei 240 bis 250° siedendes Ge-ienge von *Mono-*, *Di-* und *Trichloracetophenon* und ein solches om Siedepunkt 260 bis 290°, welches aus Tri- und *Tetrachlor-cetophenon* besteht. Durch fractionirte Destillation lassen sich iese Chloracetophenone jedoch nicht von einander trennen. Das 'richlorproduct erhielt Er aus *Trichloracetylchlorid* und *Benzol* iittelst der Aluminiumchloridreaction, das *Dichloracetophenon* ach derselben Methode aus Dichloracetylchlorid. Das erstere, $_6H_5COCCl_3$, ist eine farblose, wie Pfeffer riechende und beifsend :hmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1,427 bei 16°, die bei 49° nicht ganz unzersetzt siedet und bei —20° noch nicht fest ird. Benzoylameisensäure konnte aus dieser Verbindung weder urch Wasser noch durch alkoholisches Kali erhalten werden. — *ichloracetophenon*, $C_6H_5COCHCl_2$, siedet bei 247 bis 248°, be-tzt das spec. Gewicht 1,338 bei 15° und wird, im Gegensatz ım Monochlorderivat, von dem es auf diese Weise getrennt wer-en kann, durch kochendes Wasser nicht angegriffen. — Beide

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 873; Compt. rend. 103, 812; vgl. JB. f. 377, 629.

Chloracetophenone werden durch Kaliumpermanganat zu Benzoësäure oxydirt.

A. Claus [1]) hat über das Verhalten *aromatischer Ketone* gegen concentrirte *Schwefelsäure* ähnliche Beobachtungen wie Krekeler (S. 1644) gemacht. Nach Ihm wird *Mesitylphenylketon*, $C_9H_{11}COC_6H_5$ [2]) durch Schwefelsäure beim Erwärmen in Benzoësäure und *Mesitylensulfosäure* gespalten, deren *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, mit 9 Mol. Wasser krystallisirt; *Phenyl-p-cymylketon* [3]) liefert Benzoësäure und *Cymol-α-sulfosäure*; aus *Pseudocumylphenylketon* (Siedepunkt 328 bis 329°) entstehen Benzoësäure und *Trimethylbenzolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}(SO_3H)_{[6]}$; aus *α-Naphtylphenylketon* [4]) Benzoësäure und *β-Naphtylsulfosäure*. Dagegen giebt rauchende Schwefelsäure in der Kälte, oder englische Schwefelsäure bei mäfsig gesteigerter Temperatur Veranlassung zur Bildung von Sulfosäuren; so wurde eine *Mesitylphenolketonsulfosäure*, $(C_{16}H_{15}O)SO_3H$, und eine *p-Xylylphenylketondisulfosäure* dargestellt; das *Baryum*salz der letzteren, $(C_{15}H_{12}O{-}SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$, besteht aus warzenförmigen Krystallaggregaten [5]) (vgl. S. 1644).

Nach C. Engler und P. Riehm [6]) ist der durch Einwirkung von Ammoniak auf *Acetophenon* bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entstehende, bereits vor längerer Zeit beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 130° wahrscheinlich ein *Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N = \overline{N{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C}(C_6H_5)$ [7]). Bei Einwirkung von *Aceton* oder *Mesityloxyd* auf Ammoniak oder *Acetamid* scheint ein *Trimethylpyridin* zu entstehen. — Diesen Angaben gegenüber machten F. Canzoneri und G. Spica [8]) auf Ihre [9]) früheren Arbeiten über die nämlichen Reactionen aufmerksam.

O. Jacoby [10]) beschrieb Versuche zur Darstellung einiger *Cyanhydrine* und *Amidoxime* von *Ketonen* und *Diketonen*, im Anschlufs an die Beobachtungen von Tiemann, wonach sich

---

[1]) Ber. 1886, 2879. — [2]) JB. f. 1885, 1646. — [3]) JB. f. 1880, 446; f. 1881, 863. — [4]) Vgl. diesen Bericht, Elbs und Steinicke. — [5]) JB. f. 1884, 1053. — [6]) Ber. 1886, 40. — [7]) JB. f. 1873, 489. — [8]) Gazz. chim. ital. 16, 104; Ber. 1886, 818. — [9]) JB. f. 1884, 1048. — [10]) Ber. 1886, 1514.

aus Mandelsäurenitril und Hydroxylamin Phenyloxäthenylamidoxim bildet [1]). Aus dem — mit Acetophenon noch gemengten — *Acetophenoncyanhydrin*, $C_6H_5C(OH,CN)CH_3$ [2]) und *Hydroxylamin* erhielt Er jedoch kein Acetoxim, sondern nur *Phenylmethylketoxim*, $C_6H_5C(NOH)CH_3$ [3]). Durch mehrstündiges Erwärmen des obigen Gemenges mit Anilin bildete sich *α-Phenyl-α-anilidopropionitril*, $C_6H_5C{\equiv}(-CH_3,-CN)-NHC_6H_5$, aus Alkohol in weifsen Prismen vom Schmelzp. 152° krystallisirend. In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in Alkohol und Benzol löst sie sich schwer, in Aether leicht. Mit Hydroxylamin entstand aus ihr gleichfalls das *Phenylmethylketoxim*. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Anilidonitril zu *α-Phenyl-α-anilidopropionsäureamid*, $C_6H_5C{\equiv}(-CH_3,-CONH_2)NHC_6H_5$, verseift, welches aus Alkohol in weifsen, bei 119° schmelzenden Drusen krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Anilidonitrils entstehen Salmiak und das symmetrische *Triphenylbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ [4]). — *Zimmtsäuremethylketon*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$, liefert keine beständige Verbindung mit Blausäure; durch *Hydroxylamin* wird es in das *Zimmtsäuremethylketoxim*, $C_6H_5C_2H_2C(NOH)CH_3$, übergeführt, welches aus heifsem Wasser in weifsen, glänzenden, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Aus *Benzil* und nascirendem Cyanwasserstoff bildet sich leicht *Benzildicyanhydrin*, $C_6H_5C{\equiv}(-OH,-CN)-C{\equiv}(-OH,-CN)C_6H_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur [5]); es schmilzt bei 132° und zerfällt dabei — ebenso wie beim Lösen in Alkohol — in Benzil und Blausäure.

A. Claus [6]) hat auf die früher angegebene Weise, durch Behandlung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* mit *Acetylchlorid* und Chloraluminium [7]) eine Reihe gemischter *Methylketone* dargestellt und auf ihre Oxydirbarkeit durch kalte Kaliumpermanganatlösung zu *α-Ketonsäuren* untersucht. Bei der in Rede stehenden Reaction bildet sich gewöhnlich nur ein Methylketon. — *o-p-Di-*

---

[1]) JB. f. 1884, 494; vgl. auch JB. f. 1885, 1145. — [2]) JB. f. 1881, 795, 813. — [3]) JB. f. 1882, 758. — [4]) JB. f. 1874, 449. — [5]) Vgl. JB. f. 1883, 991, 992. — [6]) Ber. 1886, 230. — [7]) JB. f. 1885, 1644.

methylacetylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}(COCH_3)_{[4]}$, aus m-Xylol ist ein farbloses, nach Pfefferminze riechendes Oel, welches bei 227 bis 228° siedet. Es geht leicht in *o-p-Dimethylbenzoylameisensäure* (*o-p-Dimethylphenylglyoxylsäure*), $C_6H_3(CH_3)_2COCO_2H$, über, die sich aus ihren Salzen ölig abscheidet, allmählich erstarrt und dann bei 85° wieder schmilzt. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und Xylylsäurealdehyd, ebenso, wenn sie mit Basen gekocht wird. Ihr *Baryum-* und *Calcium*salz, kleine Nadeln, krystallisiren mit 2 Mol. Wasser, das normal zusammengesetzte *Silber*salz krystallisirt aus heifsem Wasser in Nädelchen. Durch verdünnte Salpetersäure wird diese Säure zu Dimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkte 126° oxydirt. — Aus *o-Xylol* wurde *m-p-Dimethylphenylmethylketon*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,2]}(COCH_3)_{[4]}$, ein bei 243° siedendes Oel, erhalten, welches durch Permanganat nur zu p-Xylylsäure (Schmelzpunkt 163°) oxydirt wird. Dieses Keton liefert jedoch, im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen, mit Salzsäure und mit fünffach Chlorphosphor krystallisirende Condensationsproducte, mit ersterer ein solches der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O$ und dem Schmelzpunkt 113 bis 114°, mit letzterem ein bei 165° schmelzendes. — Aus *Cymol* wurde *o-Methyl-m-propylacetylbenzol* [1]), $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(COCH_3)_{[2]}(C_3H_7)_{[4]}$, dargestellt. Es siedet bei 245 bis 250° und liefert bei der Oxydation eine allmählich erstarrende Ketonsäure, die leicht in Kohlensäure und einen ähnlich wie Benzaldehyd riechenden Aldehyd zerfällt, und welche durch Salpetersäure zu *Methylisophtalsäure* oxydirt wird, an deren Identität mit *β-Xylidinsäure* Claus jetzt nicht mehr zweifelt [2]). — Durch Oxydation von *Acetophenon* mit Kaliumpermanganat liefs sich nur Benzoësäure, nicht Benzoylameisensäure, $C_6H_5COCO_2H$, erhalten. — Aus *Toluol* entstand bei der besprochenen Reaction nur das bei 220° siedende, ähnlich wie Nitrobenzol riechende *p-Methylphenylmethylketon*, $CH_3C_6H_4COCH_3$, welches bei der Oxydation nur Terephtalsäure lieferte, sich aber leicht durch Salzsäure u. s. w. condensiren liefs.

---

[1]) Nicht o-Methyl-p-propyl, wie im Original steht. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1645.

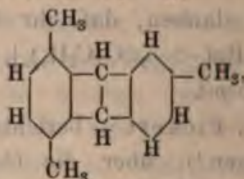
Fr. R. Japp und J. Raschen [1]) erhielten durch 16 stündiges Erhitzen von *Benzophenon* mit dem doppelten Gewicht an gepulvertem Schwefelphosphor die von Engler [2]) bereits beschriebene *Substanz* $C_{26}H_{22}S_2$, welche aus Benzol entweder in grofsen, tafelartigen, wahrscheinlich benzolhaltigen Krystallen, oder in Nadeln erhalten wird. Bei 200° färbt sie sich tiefblau. — Bei 140° entsteht aus Benzophenon und Schwefelphosphor die Verbindung $C_{26}H_{20}P_2S_5$, welche aus Benzol durch Petroläther als mikrokrystallinisches Pulver abgeschieden wird. Sie schmilzt bei 226 bis 227° und nimmt dabei eine tiefblaue Farbe an. Durch Chromsäure wird sie unter Bildung von Benzophenon oxydirt. Japp und Raschen glauben, dafs ihr folgende Constitutionsformel zukomme $S{=}[-P{=}(-S-)_2{=}C(C_6H_5)_2]_2$ und nennen sie *Benzophenoniden-pyrothiophospit*.

A. Claus und E. Fickert [3]) berichteten, in Anschlufs an frühere Untersuchungen [4]), über die *Oxydation* von *p-Xylyläthylketon*, $(CH_3)_2C_6H_3COC_2H_5$, welches Sie üblicher Weise mittelst Aluminiumchlorid aus p-Xylol und Propionylchlorid darstellten und als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack beschrieben. Es siedet bei 237 bis 238° und ist leichter wie Wasser. Durch Oxydation desselben in sehr verdünnter Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen *p-Xylyl-β-ketonsäure* (*o-m-Dimethylbenzoylessigsäure*), $(CH_3)_2C_6H_3COCH_2CO_2H$, und Xylylcarbonsäure. Das *Baryum*salz der ersteren, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba \cdot 4H_2O$, ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, glatten, meist säulenförmigen Prismen und ermöglicht eine leichte Trennung beider Säuren. Die Ketonsäure krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in grofsen, bei 132° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht lösen. Das leicht lösliche *Natrium*salz, $C_{11}H_{11}O_3Na \cdot H_2O$, besteht aus undeutlich krystallinischen Krusten; das schwer lösliche *Calcium*salz, $[(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca]_2 \cdot 5H_2O$, krystallisirt in farblosen

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 478. — [2]) JB. f. 1878, 537. — [3]) Ber. 1886, 3182. — [4]) Vgl. diesen Bericht, A. Claus, S. 1646 u. 1647 f.

Nadeln; das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, ein weifser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, färbt sich leicht braun.

Von K. Elbs und G. Olberg[1]) wurde *Di-p-xylylketon*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$, aus *p-Xylol* und Phosgen mittelst Aluminiumchlorid dargestellt und als blafsgelbe, dicke, bei 325 bis 327° siedende Flüssigkeit beschrieben; durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Kalilauge erhielten Sie das *Di-p-xylylcarbinol*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CHOH$, welches aus heifsem Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Durch mehrstündiges Kochen des Ketons entsteht aus ihm unter Wasserabspaltung *α-α-β-Trimethylanthracen*, $C_{14}H_7(CH_3)_3$ =



welches bei 227° schmilzt und durch Chromsäure zu einem bei 184° schmelzenden *α-α-β-Trimethylanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_3$, oxydirt wird[2]).

A. Claus und P. Feist[3]) haben *α-Naphtylmethylketon*, $C_{10}H_7COCH_3$, auf dieselbe Weise wie Pampel und Schmidt (siehe Seite 1644) dargestellt; nach Ihnen erstarrt es in einer Kältemischung und schmilzt dann, abgeprefst, erst bei 34°; es siedet bei 295 bis 297° und liefert im Uebrigen die von Pampel und Schmidt bereits beschriebenen Derivate; Claus und Feist geben jedoch für das *Acetoxim* den Schmelzpunkt 145°, für das *Phenylhydrazid* den Schmelzpunkt 173° an. Durch verdünnte wässerige Kaliumpermanganatlösung wird das Keton zu *α-Naphtylglyoxylsäure* (*α-Naphtoylameisensäure*), $C_{10}H_7-CO-CO_2H$, oxydirt, die Sie als unbeständige Substanz beschreiben, welche bei weiterer Oxydation leicht in Kohlensäure und α-Naphtoësäure, $C_{10}H_7CO_2H$, übergeht. Ihr *Calcium*salz, $[(C_{12}H_7O_3)_2Ca]_2 . 9H_2O$, bildet Kry-

[1]) Ber. 1886, 408. Wahrscheinlich ein *Di-m-xylylketon* ist früher von Ador und Rilliet aus Xylol, Phosgen u. Aluminiumchlorid dargestellt worden; vgl. Ber. 1878, 399. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1063. — [3]) Ber. 1886, 3180.

stallkrusten und ist in kaltem, wie in heifsem Wasser fast gleich löslich; das *Baryum*salz, $[(C_{12}H_7O_3)_2Ba]_2 . 9H_2O$, ähnelt ihm sehr; das *Silber*salz, $C_{12}H_7O_3Ag$, besteht aus einem weifsen Niederschlag, der sich leicht braun färbt [1]).

Rospendowski [2]) hat α- und *β-Naphtylphenylketon* [3]) und zwar vorwiegend das letztere, aus *Benzoylchlorid* und *Naphtalin* mittelst Aluminiumchlorid dargestellt. Durch Brom wird die in Chloroform gelöste α-Verbindung in ein bei 100,5° schmelzendes *Monobromderivat*, $C_{17}H_{11}BrO$, übergeführt, welches aus Aether oder Benzol und Ligroïn in durchsichtigen Tafeln krystallisirt und unzersetzt sublimirt. — Nach K. Elbs und G. Steinicke [4]), welche dasselbe Bromid durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons im Sonnenlichte darstellten, schmilzt es bei 98° und wird es durch kalte, rauchende Salpetersäure in *Monobromdinitro-α-naphtylphenylketon* übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, tiefgelben Formen; es sintert bei 67° zusammen und schmilzt bei 90° unter Zersetzung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird nach Denselben das Bromid nicht gespalten, sondern in *Monobrom-α-naphtylphenylketonsulfosäure* übergeführt, die aus Wasser in silberglänzenden, bei 116° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ihr *Blei*salz, $(C_{17}H_{10}BrOSO_3)_2Pb$, krystallisirt nicht gut. — Nach Rospendowski wird das α-Keton durch Chromsäuremischung zu *Benzoylphtalsäure*, $C_6H_5COC_6H_3(CO_2H)_2$, oxydirt. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 155°; in heifsem Wasser ist sie ziemlich löslich. — Nach Elbs und Steinicke spaltet sich das *α-Naphtylphenylketon* unter dem Einflufs concentrirter Schwefelsäure in Benzoësäure und β-Naphtalinsulfosäure; bei der Reduction desselben entsteht ein *Pinakolin*, $C_{34}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7)_2(C_6H_5)C-CO-C_6H_5$, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in kleinen, farblosen Körnern erhalten wird, die bei 100 bis 110° zusammensintern und bei 130° schmelzen. Durch alkoholisches Kali wird es zu *Dinaphtylphenylcarbinol*, $(C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)OH$, und

---

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 1217. — [2]) Compt. rend. 102, 872. — [3]) JB. f. 1873, 484. — [4]) Ber. 1886, 1965.

Benzaldehyd gespalten. Das Carbinol schmilzt unscharf bei 160 bis 170°.

E. Nölting und C. Kohn [1]) erhielten aus *m-Phenylendiphenylketon* (*Isophtalophenon* [2]) ein in weifsen Warzen vom Schmelzp. 201° krystallisirendes *Monoxim*, $C_6H_4=[-COC_6H_5,-C(NOH)C_6H_5]$ mittelst Hydroxylamin. Ein damit isomeres, bei 212 bis 213° schmelzendes bildet sich aus dem *p-Phenylendiphenylketon* (*Terephtalophenon*), $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, welches letztere Sie aus Terephtalylchlorid, Aluminiumchlorid und Benzol darstellten; es krystallisirt aus Benzol in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 156 bis 157° und ist in Alkohol schwer löslich. In keines der beiden Diketone liefs sich eine zweite (NHO)-Gruppe einführen. — Aus *Succinylchlorid* oder *Brenzweinsäurechlorid*, *Benzol* und Aluminiumchlorid erhielten Nölting und Kohn lactonartige Körper (vgl. S. 1657).

C. Graebe und A. Feer [3]) haben das *o-Dioxybenzophenon*, $CO(C_6H_4OH)_2$, näher untersucht, welches man aus *Diphenylenketonoxyd* nach Ihnen am besten durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit je 2 Thln. Alkohol und Kalihydrat auf 180° darstellen kann [4]). Es destillirt zwischen 330 bis 340°, liefert ein *Kalium*salz der Formel $CO(C_6H_4OK)_2$ und verbindet sich mit *Phenylhydrazin* zu einem in Alkali löslichen Phenylhydrazid, $(C_6H_4OH)_2CN-NHC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 152°, mit *Hydroxylamin* zu einer bei 99° schmelzenden Substanz. — Der *Methyläther*, $CO(C_6H_4OCH_3)_2$, schmilzt nach Graebe und Feer bei 104° und giebt ein bei 188° schmelzendes *Acetoxim*, $(C_6H_4OH)_2CNOH$; der *Aethyläther*, $CO(C_6H_4OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen bei 109° schmelzenden Nadeln. Beide Aether sind gegen Alkalien äufserst beständig. Das *Phenylhydrazid* des Aethyläthers, $(C_6H_4OC_2H_5)_2C=N_2HC_6H_5$, schmilzt bei 114°. — Die *Acetyl*verbindung $CO(C_6H_4-O-COCH_3)_2$ schmilzt nach Ihnen bei 96°. — Durch Erhitzen der *Salicylsäureester* von α- und *β-Naphtol* und von *p-Kresol* [5]) erhielten Dieselben α- und *β-Naphtylenphenylenketonoxyd*, $C_6H_4=(-O-,-CO-)=C_{10}H_6$ (Schmelz-

---

[1]) Ber. 1886, 146. — [2]) JB. f. 1880, 718. — [3]) Ber. 1886, 2607; vgl. auch Chem. Centr. 1886, 797 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1883, 984, 986; f. 1884, 1049. — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 1227.

punkt 155° resp. 140°), resp. *Toluylenphenylenketonoxyd*, $C_6H_4 =(-O-, -CO-)=C_6H_3CH_3$ (Schmelzpunkt 105°). Bei der Destillation der Salicylsäureester tritt neben dem zu ihrer Darstellung benutzten Phenol auch stets gewöhnliches Phenol auf, ferner Kohlensäure. — Nach Denselben ist *Euxanthonsäure* ein *Tetraoxybenzophenon*, $C_6H_3(OH)_2COC_6H_3(OH)_2$, wofür auch die Existenz einer von Ihnen dargestellten Acetylverbindung spricht [1]).

F. R. Japp und W. H. Wilson [2]) untersuchten einige der Verbindungen, welche bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Benzoïn* entstehen [3]). — Im Gegensatze zu früheren Angaben fanden Sie, dafs sich *Benzoïnam*, $C_{28}H_{24}N_2O$, in Alkohol löst und aus ihm in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt zwischen 190 bis 220° und färbt in reinem Zustande concentrirte Schwefelsäure nicht mehr roth. Diese Rothfärbung rührt von *Benzoïnimid* her, welches nach Japp und Wilson als *Ditolanazotid* von der Formel $C_{28}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2 =C_2=N_2=C_2=(C_6H_5)_2$ aufzufassen ist. Man erhält dasselbe sehr leicht, wenn man *Benzil* mit essigsaurem Ammoniak so lange erhitzt, bis das letztere sich verflüchtigt hat. Von gesättigter alkoholischer Salzsäure wird das *Azotid* reichlich aufgenommen; auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus und läfst es sich auf diese Weise von Lophin, Benzoïnam und Benzoïnidam (s. unten) trennen. Es schmilzt bei 246° und sublimirt unzersetzt. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es erst gegen 200° unter Abspaltung von Ammoniak angegriffen. — Die bereits in der oben citirten Erdmann'schen Arbeit erwähnte, gleichfalls aus Benzoïn und Ammoniak entstehende, körnige Substanz nennen Japp und Wilson *Benzoïnidam*; ihre Formel ist $C_{28}H_{23}NO_2$. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, wohlausgebildeten Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 199°.

K. Voigt [4]) berichtete über die Einwirkung *primärer aromatischer Amine* auf *Benzoïn*. Bei drei- bis vierstündigem Er-

---

[1]) JB. f. 1869, 598. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 825. — [3]) JB. f. 1865, 338. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 1.

hitzen des letzteren mit *Anilin* (gleiche Moleküle) auf circa 200° bildet sich das bei 99° schmelzende *Anilbenzoïn*, $C_{20}H_{17}NO$, für welches Er die Constitutionsformel $C_6H_5C(NC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$ annimmt. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen, gelblichen Tafeln, löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Aceton und wird durch Mineralsäuren zum Theil in leicht zerfallende *Salze*, zum Theil in Anilin, Benzaldehyd und braune Substanzen verwandelt. Mit alkoholischem Kali erhitzt, giebt das Anilbenzoïn eine purpurviolette Färbung. *Nitrosoanilbenzoïn*, $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5C[N-C_6H_4-NO]CH(OH)C_6H_5$, aus alkoholischem Anilbenzoïn durch Natriumnitrit und Salzsäure oder gasförmige salpetrige Säure dargestellt, scheidet sich aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 140° schmelzen. Es bräunt sich an der Luft schon bei 90° und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Unter Ausschlufs von Wasser wirkt salpetrige Säure verharzend auf das Anilbenzoïn; nur zu geringem Theile wird auch in diesem Falle die soeben beschriebene Nitrosoverbindung gebildet. — *Acetylanilbenzoïn*, $C_{22}H_{19}NO_2 = C_6H_5C(NC_6H_5)CH(O_2C_2H_3)C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in mikroskopischen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind; es schmilzt bei 153°. Aus *Acetylbenzoïn* und *Anilin* konnte es nicht dargestellt werden; beim Erhitzen beider Substanzen auf 200° entstanden an seiner Stelle Anilbenzoïn und Essigsäure. — *Monobromanilbenzoïn*, $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5C(NC_6H_4Br)CH(OH)C_6H_5$, durch Einwirkung von Brom auf ätherisches Anilbenzoïn erhalten, krystallisirt aus Aceton in kleinen compacten, gelblichen Prismen, die bei 167 bis 168° schmelzen; bei 210° tritt plötzlich Zersetzung ein. — Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit trockenem Zinkstaub wird dasselbe vorwiegend zu Anilin und Benzaldehyd, in geringerem Mafse zu Desoxybenzoïn reducirt. Letzteres bildet sich auch, wenn die Reduction durch Zinn und Salzsäure, oder durch Zinkstaub und Eisessig bewirkt wird. Dagegen entsteht bei Anwendung von Natriumamalgam und alkalischer Lösung *Hydrobenzoïnanilid*, $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5CH(NHC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann und dann aus weifsen Nädelchen vom

Schmelzpunkt 119° besteht. Das *schwefelsaure Salz* desselben setzt sich aus 20- bis 30 proc. Schwefelsäure in weifsen Körnern ab; es schmilzt bei 177° und ist gegen heifse Schwefelsäure sehr beständig, durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung der Base zerlegt. Kalte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erzeugt aus dem Hydrobenzoïnanilid einen gelben, sehr unbeständigen Nitrokörper. — *o-Tolilbenzoïn* konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wurde nicht weiter untersucht. — *p-Tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, biegsamen Nadeln, die bei 144° schmelzen; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am besten in Aceton und Benzol. Gegen salpetrige Säure und Mineralsäuren verhält es sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn. Bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet sich Benzoësäure; mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erwärmt, liefert es je nach der Dauer der Einwirkung *Mononitro-p-tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{18}NO(NO_2)$, rothe Krystalle mit grünlichem Metallglanz, die bei 153° schmelzen, *Dinitro-p-tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{17}NO(NO_2)_2$, mikroskopische, goldgelbe Prismen, die bei 195° schmelzen — und eine nicht näher untersuchte, bei 125° schmelzende Substanz. — *Hydrobenzoïn-p-toluidid*, $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5CH(NHC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$, mittelst Natriumamalgam aus p-Tolilbenzoïn dargestellt, erscheint aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. — *β-Naphtilbenzoïn*, $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_{10}H_7)CH(OH)C_6H_5$, aus Benzoïn und β-Naphtylamin bei 210 bis 220° gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Anilbenzoïn; die ihm entsprechende *Nitroso*verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen. — *Benzil* und *Anilin* reagiren, wenn sie einige Stunden im molekularen Verhältnifs auf 200° erhitzt werden, unter Bildung von *Anilbenzil*, $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5C(NC_6H_5)COC_6H_5$, auf einander. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 105°; gegen Schwefelsäure verhält sie sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn.

Nach L. Knorr[1]) gehen *Doppelketone* der Stellung 1, 4 sehr leicht in *Pyrrol*derivate über, wenn man sie in Eisessig löst, eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit kocht. Da sich die Pyrrolderivate in der Lösung sehr leicht dadurch erkennen lassen, dafs sie nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen Fichtenspan roth färben, so empfiehlt Knorr diese Reaction zum *Nachweis* genannter Ketone. Es gelingt auf diese Weise noch, 1 mg *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* in einer Verdünnung von 1:5000 nachzuweisen. Knorr benutzte die Reaction, um die Stellung des Broms in dem *Monobromlävulinsäure-Aethyläther*, $CH_2BrCOCH_2CH_2CO_2C_2H_5$, $CH_3COCHBrCH_2CO_2C_2H_5$ oder $CH_3COCH_2CHBrCO_2C_2H_5$, nachzuweisen. Der Ester wurde durch die äquivalente Menge Natracetessigester in nicht völlig rein erhaltenen *Diacetglutarsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{20}O_6$, übergeführt; da dieser, in angegebener Weise mit Ammoniak behandelt, in *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure-Aethyläther* — glänzende, bei 109 bis 110° schmelzende, in Wasser unlösliche Blättchen, $NH{-}C(CH_3){=}C(CO_2C_2H_5){-}C(CH_2CO_2C_2H_5){=}C(CH_3)$ — übergeht, so kann dem gebromten Aether nur die erste oder zweite, wahrscheinlich die zweite der obigen Formeln zukommen, da nur in diesen Fällen der Glutarsäureester ein Diketon 1, 4 ist: entweder $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)CH_2COCH_2CH_2CO_2C_2H_5$ oder $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)CH(COCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$. — *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure*, aus dem Ester durch längeres Kochen mit wässeriger Natronlauge erhalten, krystallisirt in feinen, bei 196° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung schmelzenden Prismen. Durch Mineralsäuren wird sie violett gefärbt; beim Schmelzen entsteht aus ihr wahrscheinlich *Trimethylpyrrol*.

F. Münchmeyer[2]) untersuchte das Verhalten verschiedener *Diketone* gegen *Hydroxylamin*. Aus *Dibutyryl*, $C_3H_7CO{-}COC_3H_7$, welches durch Behandeln einer ätherischen Lösung von *Butyrylchlorid* mit Natrium als ein zwischen 240 und 260° siedendes Oel erhalten worden war, entstand das *Butyrylmonoxim*, $C_3H_7COC(NOH)C_3H_7$, ein dickes, gleichzeitig nach Buttersäure-

[1]) Ber. 1886, 46. — [2]) Ber. 1886, 1845.

äther und nach Chinolin riechendes Oel, in concentrirter Salzsäure leich löslich und in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Butyryldioxim konnte nicht erhalten werden. — *Terephtalophenon* — welches Münchmeyer aus *Terephtalylchlorid* und *Benzol* mittelst Aluminiumchlorid darzustellen empfiehlt — liefert, ebenso wie *Isophtalophenon*, im Gegensatze zu den Angaben von Nölting und Kohn (vergl. S. 1652) ein *Dioxim*, $C_6H_4{=}[-C(C_6H_5){=}NOH]_2$; das erstere schmilzt bei 235°, das letztere bei 70 bis 75°. — Aus *Diacetylbernsteinsäureäther*, $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)COCH_3$, und Hydroxylamin entsteht ein *Dioxim*, $CH_3C(NOH)CH(CO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)C(NOH)CH_3$, welches in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 190° unter Verpuffung schmilzt. Das ihm entsprechende *Blei*salz, $C_{12}H_{18}O_6N_2Pb$, ist ein weifser, unlöslicher Niederschlag. — Bei der Einwirkung von *Zinkäthyl* auf ätherisches *Terephtalylchlorid* entsteht *Aethylterephatalyl*, $C_6H_4(COC_2H_5)_2$, welches aus Aether in weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe verbindet sich nicht mit *Hydroxylamin*, wohl aber mit *Phenylhydrazin* und erinnert in dieser Beziehung an das Phtalid (vergl. diesen Bericht, Seite 1664). — Aus *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, und *Hydroxylamin* entsteht bei Einwirkung von Hydroxylamin die bei 233° [1]) schmelzende Verbindung $HO{-}N{=}C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Nach Fr. R. Japp und J. Raschen [2]) condensiren sich *Benzil* und *Isopropylalkohol* bei Gegenwart von kohlensaurem Kalium im Verlauf mehrerer Monate zu einer *Verbindung* $C_{31}H_{28}O_4$, welche in Alkohol schwer löslich ist und daraus in glänzenden, gelblichen Krystallen sich absetzt. Sie schmilzt bei 147 bis 148°. — Nach neueren Versuchen Derselben condensiren sich *Benzoïn* und reiner *Aethylalkohol* nicht [3]).

H. Klinger [4]) hat das von Ihm früher [5]) beschriebene *Isobenzil* weiter untersucht. Durch alkoholisches Kali wird es, ähnlich wie Benzil, unter vorübergehender Violettfärbung vorwiegend in Benzilsäure, zu geringem Theile in Benzoësäure übergeführt; von

[1]) Nach einer Berichtigung, Ber. 1887, 228. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 832; vgl. JB. f. 1885, 1649. — [3]) JB. f. 1885, 1649. — [4]) Ber. 1886, 1862. — [5]) JB. f. 1883, 994.

Salpetersäure wird es unter Bildung von Benzil und Benzoësäure, resp. Nitrobenzoësäuren angegriffen. Nach Hintze krystallisirt es monosymmetrisch [$a : b : c = 0{,}96083 : 1 : 0{,}82579$; $\beta = 79^\circ 59' 40''$; $0P$, ∞P, $+P$; $\infty P : \infty P = 86^\circ 50'$; $0P : \infty P = 82^\circ 45'$; $0P : +P = 54^\circ 4'$; $+P : +P = 68^\circ 15'$]. — Bei Versuchen, aus gewöhnlichem Benzil Isobenzil darzustellen, fand Derselbe, daſs ersteres in ätherischer Lösung unter der Einwirkung des *Sonnenlichts* zu *Benzilbenzoïn*, $C_{42}H_{32}O_6 = 2\,C_6H_5COCOC_6H_5 . C_6H_5{-}CH(OH){-}CO{-}C_6H_5$, reducirt wird. Das Benzilbenzoïn scheidet sich in kleinen, gekreuzten Krystallen oder in Form krystallinischer Krusten ab. Getrocknet besteht es aus einem glanzlosen weiſsen Krystallpulver, welches in durchscheinendem Lichte grünlichgelb aussieht. Es spaltet sich ungemein leicht in Benzil und Benzoïn: z. B. während des Schmelzens bei 134 bis 136°, oder beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln. Durch wässerige, heiſse Kalilösung wird es bei Luftzutritt violett gefärbt, unter gleichzeitiger Spaltung in Benzil und Benzoïn, die nach und nach in Benzilsäure und Benzoësäure verwandelt werden. Erhitzt man das Benzilbenzoïn im Wasserstoffstrome mit wässerigem Alkali, so findet die Spaltung in seine Componenten zwar auch statt; die Violettfärbung aber tritt nicht ein und nur das Benzil wird in Bezilsäure übergeführt. — Im Anschluſs hieran untersuchte Derselbe das Verhalten von *Benzil* und *Benzoïn* gegen wässerige Alkalien. Das erstere wird durch wässerige Kali- oder Natronlauge, ohne Violettfärbung, in Benzilsäure neben Benzoësäure und Benzaldehyd übergeführt; das letztere wird nur bei Gegenwart von Sauerstoff, und zwar unter Violettfärbung der Lösung, angegriffen; es verwandelt sich in Benzil, welches sich dann in beschriebener Weise weiter verändert. Zur *Darstellung* von *Benzilsäure*, $(C_6H_5)_2OC(OH)CO_2H$, empfiehlt Derselbe hiernach, 3 Thle. Benzoïn mit 4 Thln. Kalihydrat und 50 bis 60 Thln. Wasser im Luftstrome circa fünf Stunden zu erhitzen. Die so erhaltene Lösung schüttelt man zur Entfernung von Benzhydrol und etwas Benzaldehyd zuerst mit Aether aus und versetzt sie dann mit festem Kalihydrat, wodurch sich benzilsaures Kalium ausscheidet. — *Phenanthrenchinon* wird im Sonnen-

lichte in ätherischer Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyd zu *Phenanthrenhydrochinon* reducirt; *Anthrachinon* bleibt unter gleichen Bedingungen unangegriffen. — Der *Verlauf* der *Belichtung organischer Substanzen* ist wesentlich abhängig von der Natur des Lösungsmittels; in alkoholischer Lösung entstehen z. B. aus *Benzil* und Phenanthrenchinon andere Producte wie in ätherischer.

F. R. Japp und W. P. Wynne[1]) erhielten *Methyldiphenylglyoxalin*, $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5C{-}NH{-}C(CH_3){=}N{-}C{-}C_6H_5$, indem Sie eine 40° warme alkoholische Lösung von 20 Thln. *Benzil* und 8,5 Thln. *Acetaldehyd* mit Ammoniak sättigten und nach 24 Stunden in Wasser eintrugen. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung in weifsen Flocken ab und wird dann durch Auflösen in Salzsäure, Wiederabscheiden aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt. Sie bildet schwach gelbe, nach L. Fletscher orthorhombische Krystalle [$a : b : c = 1{,}207 : 1 : 1{,}929$; beobachtet: (010), (001), (012), (201), (111), (112), (113); (011) : (010) = 27° 24′; (101):(001) = 57° 58,5′; (110):(100) = 50° 21′] und schmilzt bei 235°; eine schwache Base, giebt sie ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{15}NCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$; ihr *salzsaures Salz* wird je nach den Bedingungen in langen, seideglänzenden Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten. — *Isobutyldiphenylglyoxalin*, auf ähnliche Weise aus *Isovaleraldehyd*, *Benzil* und Ammoniak dargestellt, $C_{19}H_{20}N_2 = C_6H_5C{-}NH{-}C[CH_2CH(CH_3)_2]{-}N{-}C{-}C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in seideglänzenden, bei 223° schmelzenden Nadeln; sein *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{21}NCl)_2.PtCl_4$, besteht aus einem amorphen, gelbbraunen Pulver oder kleinen Krystallen. — *Zimmtaldehyd* und *Benzil* liefern mit Ammoniak unter den angegebenen Bedingungen *Dibenzoyldicinnylendiamin*, $C_{32}H_{28}N_2O_2$, nach folgender Gleichung $C_{14}H_{10}O_2 + 2C_6H_5CHCHCHO + 2NH_3 = 2H_2O + CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5){-}CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5)$.

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 462; vgl. JB. f. 1885, 1648.

Das Diamin scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung als weifses Pulver ab; es löst sich in heifsem Phenol und wird daraus durch Alkohol in Form mikroskopischer Prismen wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 264°; wird es mit methylalkoholischem Kali einige Zeit auf 150° erhitzt, so zerfällt es in Benzoësäure und eine Verbindung $C_{25}H_{22}N_2$, welche aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° sich abscheidet und von Japp und Wynne als *Benzenyldicinnylendiamin*, $C_6H_5C{=}N{-}CH(CHCHC_6H_5)CH(CHCHC_6H_5)NH$, betrachtet wird. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{25}H_{23}N_2Cl)_2 . PtCl_4$, besteht aus seideglänzenden, gelben Nadeln. — Aufser dem zuerst erwähnten Diamin entsteht bei der in Rede stehenden Reaction zwischen Ammoniak, Benzil und Zimmtaldehyd das in Alkohol lösliche *Cinnamilbenzil*, $C_{37}H_{30}N_2O_3$, welches nach folgender Gleichung sich bildet: $2 C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHCH{-}CHO + 2 NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2 H_2O$. Es krystallisirt entweder in langen Nadeln oder in kurzen Prismen und schmilzt bei 188°. Durch methylalkoholisches Kali wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure und eine Substanz $C_{30}H_{26}N_2O_2$ gespalten, die den Namen *Cinnidimabenzil* erhielt. Aus ihrer Phenollösung wird sie durch Alkohol als krystallinisches, bei 283° schmelzendes Pulver abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt Cinnimabenzil in Benzilimid, Zimmtaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak: $C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2 H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_9H_8O + C_7H_6O_2 + NH_3$.

Nach F. R. Japp und W. P. Wynne[1]) erhält man krystallisirtes *Imabenzil*[2]), dem die Formel $C_{35}H_{28}N_2O_3$ zukommt, wenn man Ammoniak in eine warme, bei 40° gesättigte alkoholische Lösung von Benzil leitet. Nach 24 Stunden scheidet sich Imabenzil in farblosen prismatischen Krystallen ab; in der Lösung finden sich Benzilimid und Bezilam. Aus Alkohol und noch besser aus Methylalkohol läfst sich Imabenzil leicht umkrystallisiren, wenn man es in fein gepulvertem Zustande mit ihnen erwärmt. Es schmilzt bei 194°; schmilzt und zersetzt sich jedoch bereits bei 140°, wenn es dieser Temperatur einige Zeit ausge-

[1]) Chem. Soc. J. 49, 462. — [2]) JB. f. 1883, 990.

setzt bleibt. Nach L. Fletcher krystallisirt es orthorhombisch [$a:b:c = 1{,}525:1:0{,}788$; Formen: (110), (011); Winkel: (011):(010) = 51° 45′; (101) : (001) = 27° 20′; (110) : (100) = 56° 45. Imabenzil entsteht nach Japp und Wynne folgender Gleichung gemäfs: $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHO + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + 2H_2O$. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird es in Benzilam, $C_{21}H_{15}NO$, Benzaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt: $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{15}NO + C_7H_6O + C_7H_6O_2 + NH_3$; verdünnte, siedende Schwefelsäure dagegen spaltet es in Benzilimid, Benzil und Ammoniak: $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_{14}H_{10}O_2 + NH_3$; in derselben Weise wirkt auch siedender Eisessig.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki [1]) fanden in Verfolg Ihrer Untersuchungen über die Condensation von *m-Oxybenzoësäure* [2]), dafs, wenn 1 Thl. der letzteren mit 2 Thln. *Benzoësäure*, 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser zehn Stunden auf 180 bis 200° erhitzt wird, sich *Anthrarufin*, *Erythrooxyanthrachinon*, *Anthraflavinsäure*, *m-Benzdioxyanthrachinon* und *Oxyanthrachinon* bilden. Zur Trennung dieser Substanzen wird das durch Wasser abgeschiedene und mit Wasser ausgekochte Reactionsproduct mit heifsem Barytwasser behandelt, wobei Anthrarufinbaryum [3]) ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Erythrooxyanthrachinonbaryum ab. Von den aus der Mutterlauge durch Säure abgeschiedenen Substanzen wird Anthraflavin durch Benzol nicht gelöst; die beiden anderen Oxyanthrachinone müssen in die entsprechenden Aethylverbindungen übergeführt werden, von denen sich *Acetylmonooxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)_2$, (Schmelzpunkt 158°) in heifsem Alkohol sehr leicht, *Diacetylbenzdioxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$, (Schmelzpunkt 199°) dagegen nur schwer löst. Anthraflavinsäure ist das Hauptproduct dieser Condensation.

---

[1]) Ber. 1886, 329. — [2]) JB. f. 1885, 580. — [3]) Nach einer späteren Notiz, Ber. 1886, 752, findet sich neben diesem auch noch *Erythrooxyanthrachinon*; sie lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Acetylderivate in Alkohol — das des letzteren ist leicht löslich — von einander trennen; vgl. JB. f. 1882, 792.

E. Noah[1]) erhielt *Xanthopurpurin*, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ [2]), neben *Anthrachryson* durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Thl. symmetrischer *Dioxybenzoësäure* [3]) mit 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Schwefelsäure auf 105 bis 110°. Wenn das durch Wasser abgeschiedene Reactionsproduct mit Aether ausgezogen wird, bleibt Anthrachryson fast vollständig zurück. Das mit Aether Extrahirte behandelt man zuerst mit Wasserdampf, dann mit Benzol, von welchem fast nur Xanthopurpurin aufgenommen wird; durch schmelzendes Kali wird dieses leicht in *Purpurin* übergeführt.

E. L. Cahn[4]) hat das *Dimethylanthrachryson*, $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(OH)_4$ [5]), genauer untersucht. Es schmilzt noch nicht bei 360° und sublimirt schwierig in gelben Blättchen; in warmem Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig löst es sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol, Petroläther und Wasser nicht. Durch Alkalien wird es mit gelbrother Farbe aufgenommen; Beizen färbt es nicht an. Seine fuchsinrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsbänder in Grün. Die *Tetraacetyl*verbindung, $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(C_2H_3O_2)_4$, bildet kanariengelbe, glasglänzende Nadeln, die bei 234° schmelzen.

E. Noah[6]) erhielt *Pentaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$, neben *Anthrachryson*, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$ und *Rufigallussäure*, $C_{14}H_2(OH)_6O_2$, durch 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen gleicher Moleküle *Gallussäure*, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, und „symmetrischer“ *Dioxybenzoësäure* (vgl. oben) mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170°. Die durch Wasser abgeschiedenen Oxyanthrachinone werden mit Alkohol extrahirt und dann in die Acetylverbindungen übergeführt, von denen nur die des Pentaoxyanthrachinons sich in heifsem Alkohol löst. Sie wird durch kalte, concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Das Pentaoxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Säulen. Es schmilzt noch nicht bei 160° und sublimirt, unter geringer Zersetzung,

[1]) Ber. 1886, 332. — [2]) JB. f. 1872, 543; f. 1874, 487; f. 1877, 587, 592. — [3]) JB. f. 1871, 615. — [4]) Ber. 1886, 755. — [5]) JB. f. 1885, 580. — [6]) Ber. 1886, 751.

in gelbrothen Blättchen. In Aceton und heifsem Alkohol ist es leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich. Von Kali- oder Natronlauge wird es, je nach deren Concentration, mit grüner oder gelbrother, von Ammoniak mit gelbbrauner Farbe gelöst; seine braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsstreifen bei F und bE. Es färbt gebeizte Zeuge an. — *Pentacetylpentaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_3O_2(OC_2H_3O)_5$, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 253°. — *Anthrachryson* und *Rufigallussäure* lassen sich leicht durch wasserhaltigen Alkohol von einander trennen, worin letztere so gut wie unlöslich ist. Anthrachryson [1]) schmilzt noch nicht bei 360°, sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen, ist leicht in Alkohol und in Aceton, sehr schwer in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich. Seine *Acetyl*verbindung, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, fast weifse Nadeln, schmilzt bei 253°. — Ein *Nitroanthrachryson* konnte nicht erhalten werden, da Anthrachryson von rauchender Salpetersäure gespalten wird.

Nach G. Link [2]) krystallisirt *Phenyl-β-brombutyryllacton*, $C_6H_5CH{=}(-O-, -CHBr-CH_2-){=}CO$, monosymmetrisch; $a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 0{,}7897$; $\beta = 64^0\,44'$; beobachtet: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $\text{-}P\infty(011)$; $(011):(001) = 38^0\,18'$; $(1\bar{1}0):(001) = 67^0\,42'$; $(1\bar{1}0):(011) = 89^0\,45'$; optische Axenebene das Klinopinakoid. — *Phenyloxybutyrolacton*, $C_6H_5C(OH){=}(-O-, -CH_2-CH_2-){=}CO$, krystallisirt monosymmetrisch; $a : b : c = 2{,}2566 : 1 : 3{,}0965$; beobachtet: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $\infty P\infty(100)$, $P\,{}^5/_3(355)$, ${}^1/_{30}P(1.1.30)$, ${}^7/_5P\infty(705)$; $(100):(001) = 66^0 34'$; $(\bar{1}.\bar{1}.30):(001) = 14^0 15'$; $(110):(1\bar{1}0) = 128^0 56'$.

W. Wislicenus [3]) hat die von Ihm beschriebene *Benzylcyanid-o-carbonsäure*, welche beim Erhitzen von *Phtalid* mit *Cyankalium* auf 180 bis 185° entsteht [4]), genauer beschrieben und es ist nun den früheren Angaben Folgendes beizufügen. Die freie Säure, $C_6H_4{=}(-CH_2CN, -COOH)$, besteht aus einem weifsen, un-

---

[1]) JB. f. 1872, 534. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 447. — [3]) Ann. Chem. 233, 101. — [4]) JB. f. 1885, 1647.

deutlich krystallinischem Pulver; ihr *Calcium*salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Bei der Reduction derselben in alkoholischer Lösung mit Zink und Eisessig bildet sich die bei 107 bis 108° schmelzende *Aethylphenylessig-o-carbonsäure*, $C_7H_6(COOH)COOC_2H_5$. Die ihr entsprechende, gleichfalls schon früher beschriebene *Phenylessig-o-carbonsäure* hat sich als identisch mit der *Isuvitinsäure* erwiesen [1]). Sie schmilzt bei 175° unter Abgabe von Wasser; ihr *Baryum*salz ist in heifsem Wasser weniger löslich wie in kaltem; bei der Destillation ihres *Calcium*salzes mit Natronkalk bildet sich neben Toluol auch eine geringe Menge von Anthracen. — Wird *Phtalid* mit dem Cyankalium auf 190° erhitzt, so bildet sich das in Wasser schwer lösliche *Kalium*salz einer *Säure*, $C_{18}H_{(12 \text{ bis } 14)}N_2O_3$, die aus Eisessig in mikrokrystallinischen Flocken sich abscheidet und bei 240 bis 245° schmilzt. — *Valerolacton* (5 Thle.) und *Cyankalium* (4 Thle.) wirken erst bei 280 bis 290° auf einander ein unter Bildung von *γ-cyanvaleriansaurem Kalium*, $CH_3CHCH_2CH_2CO\text{–}O + KCN = CH_3CH(CN)CH_2CH_2CO_2K$. Die *freie Säure* siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°, erstarrt in der Kälte langsam und schmilzt dann, aus Aether umkrystallisirt, bei 95 bis 96°. Ihr *Silber*salz ist weifs, flockig, leicht zersetzlich. Beim Verseifen entsteht aus ihr *α-Methylglutarsäure*, $C_6H_{10}O_4$ [2]).

V. Meyer und F. Münchmeyer [3]) machten darauf aufmerksam, dafs man das *Phenylhydrazin* nicht als ein ebenso allgemeines *Reagens* auf *Aldehyde* und *Ketone* betrachten dürfe, wie das *Hydroxylamin*, da es auch mit einigen *Lactonen* in Aether schwer lösliche Verbindungen liefert, z. B. mit *Phtalid*, $C_8H_6O_2$, eine solche $C_{14}H_{12}ON_2$, welche aus Wasser oder Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 165° krystallisirt. Die einfachen *Lactone* der *Fettreihe* geben, einige Stunden mit Phenylhydrazin im Wasserbade erhitzt, keine in Aether unlöslichen Verbindungen.

Nach J. Bredt [4]) wird *Isocaprolacton* durch alkoholische

---

[1]) JB. f. 1866, 629; f. 1885, 1522. — [2]) JB. f. 1883, 1363. — [3]) Ber. 1886, 1706, 2132. — [4]) Ber. 1886, 513.

Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sehr leicht in die *Aether* der *γ-Monochlor-* oder *γ-Monobromisocapronsäure* verwandelt: $(CH_3)_2C(-O)CH_2CH_2CO + HX + C_2H_5OH = (CH_3)_2CXCH_2CH_2CO_2C_2H_5 + H_2O$. Diese Aether sind unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar; aus dem gebromten spaltet sich Bromäthyl ab und es entsteht das ursprüngliche Lacton; der gechlorte verliert dagegen hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure. Unter 12 mm Druck siedet *γ-Monochlorisocapronsäure-Aethyläther* ohne Zersetzung bei 88°. Durch salpetersaures Silber wird den Estern schon bei 100° das Halogen völlig entzogen. — *Camphansäure* [1]), $C_{10}H_{14}O_4$, das Lacton der Oxycamphersäure, wird durch alkoholische Salzsäure nur in *Camphansäure-Aethyläther* übergeführt; der *saure Camphersäure-Aethyläther* wird durch dasselbe Agens nur zu sehr geringem Theil in den neutralen Aether verwandelt.

H. Kiliani [2]) stellte das *Lacton* der *Lävuloselactonsäure*, $C_7H_{12}O_7$, dar, indem Er rauchende Salzsäure auf *Lävulosecyanhydrin* [3]) einwirken liefs. Es wird als hellrother, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup erhalten, der nach und nach krystallinisch erstarrt. Das festgewordene Lacton beginnt bei 126° zu erweichen und schmilzt bei 130°; aus Alkohol krystallisirt es in Tafeln oder Prismen; seine wässerige Lösung dreht das polarisirte Licht nach rechts. — Durch Wasser wird Lävulosecyanhydrin zum Theil in lävulosecarbonsaures Ammoniak, zum Theil in Blausäure und Lävulose gespalten: I. $C_7H_{13}O_6N + 2H_2O = C_7H_{13}O_8NH_4$; II. $C_7H_{13}O_6N = C_6H_{12}O_6 + CNH$. — Reine *Lävulosecarbonsäure* wird von Baryt- und Kalkwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen, in welcher Hinsicht die frühere Angabe zu berichtigen ist.

Nach Demselben [4]) entsteht bei Oxydation von *Dextrosecarbonsäure*, $CH_2(OH)-(CHOH)_5-COOH$, (vergleiche diesen Bericht, Säuren S. 1385) mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bei 40° die normale *Pentoxypimelinsäure*, $C_5H_5(OH)_5(CO_2H)_2$, deren Kalksalz sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, ziemlich leicht gewinnen läfst. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Oxal-

[1]) JB. f. 1872, 744. — [2]) Ber. 1886, 1914. — [3]) JB. f. 1885, 1739. — [4]) Ber. 1886, 1916.

säure bildet sich *Pentoxypimelinlacton*, $C_7H_{10}O_8$, welches bei 143° schmilzt und sich äufserst leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Durch Kochen desselben mit Wasser und den kohlensauren Salzen von *Calcium*, *Baryum*, Blei entstehen die entsprechenden schwerlöslichen Pentoxypimelate; denen der beiden zuerst genannten Metalle kommen folgende Formeln zu: $C_7H_{10}O_9Ca.4H_2O$ und $C_7H_{10}O_9Ba.3H_2O$.

Th. Liweh[1]) hat *Anisylbrombutyrolacton*, $C_6H_4(OCH_3)$ $-\overline{CH-CHBr-CH_2-CO-O}$, gemessen. Es krystallisirt monosymmetrisch; ($a:b:c = 1,6554 : 1 : 0,5997$; $\beta = 85^0 56'$; $(110):(\bar{1}10) = 62^0 24'$; $(011):(0\bar{1}1) = 82^0 0'$; $(100):(011) = 86^0 56'$).

Campher und Verwandtes.

Auf einen Aufsatz von F. A. Flückiger: zur Geschichte des *Camphers* mufs verwiesen werden[2]).

A. Haller[3]) hat *chinesisches Camphol* (*N'gai-Campher*), *Bangphiên-Camphol* und *Matricariacampher* als identisch mit dem *Baldriancamphol* (Schmelzpunkt 208° 8; $[\alpha]_D = -37,77$) erkannt, durch Ueberführen derselben in Campher, Bromcampher und Camphersäure.

Nach L. Balbiano[4]) wird *Camphophenylhydrazin*[5]) in ätherischer Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff in harzige Substanzen, Anilin und *Campholennitril* übergeführt: $C_{10}H_{16}=N-NHC_6H_5 + HCl = NH_2C_6H_5Cl + C_9H_{15}CN$. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich aufserdem noch Campher und Phenylhydrazin. — Aus *Monobromcampher* und *Phenylhydrazin* erhielt Balbiano bei Wasserbadtemperatur eine feste, gelbrothe Masse, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}N_4$, besafs. Er gab ihr den Namen *Camphyldiphenyldihydrazin*; sie schmilzt bei 55° und soll sich nach folgender

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 153. — [2]) Arch. Pharm. [3] 24, 625. — [3]) Compt. rend. 103, 64, 151. — [4]) Gazz. chim ital. 16, 132. — [5]) JB. f. 1885, 1116.

Gleichung gebildet haben: $C_{10}H_{15}BrO + 3C_6H_5N_2H_3 = C_{10}H_{15}$ $\equiv(=N_2HC_6H_5, -NH-NHC_6H_5) + C_6H_5N_2H_3 . HBr + H_2O$.

P. Cazeneuve[1]) beschrieb einen *Mononitrocampher*, $C_{10}H_{15}O(NO_2)$, welcher bei 97° weich wird und sich gegen 150° zersetzt. Er besitzt die specifische Drehung $[\alpha]_j = -18,7°$, röthet Lakmus, zersetzt Carbonate und giebt krystallisirende Salze mit Alkalien, Eisen, Kupfer, Silber, Calcium und *Zink*. Das letztere Salz entsteht, wenn *Monochlornitrocampher* vom Schmelzpunkt 96° in alkoholischer Lösung mit Kupfer-Zink gekocht wird. Die braune Lösung läfst sich durch Zinkstaub von Kupfer befreien und hinterläfst dann beim Verdunsten das Salz $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Zn$, als weifses, krystallinisches Pulver. Aus Alkohol erhält man dasselbe in orthorhombischen Tafeln; sein Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ beträgt + 275°. Durch Salzsäure entsteht aus dem Zinksalz der Nitrocampher.

G. Bouchardat und J. Lafont[2]) haben *Tereben* (Siedepunkt 156°) mit 1½ Vol.-Thln. *Eisessig* längere Zeit unter Luftabschlufs auf 100° erhitzt und dabei in geringer Menge ein bei 215° siedendes *Borneolacetat*, $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$, erhalten. Dieses ist inactiv, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,977 und wird durch alkoholisches Kali bei 100° in Essigsäure und ein *inactives Borneol* (*Camphenol*), $C_{10}H_{17}OH$, zerlegt, welches bei 208 bis 211° unverändert siedet, leicht sublimirt und gegen 185 bis 190° schmilzt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt wahrscheinlich höher. Das ihm entsprechende, feste *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, siedet bei 207°. — In ähnlicher Weise haben Dieselben aus *Kautschin*[3]) (Siedepunkt 175 bis 178°), indem Sie dasselbe 60 Stunden hindurch mit Eisessig erhitzten, ein *Terpilenacetat*, $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$, erhalten, welches bei 110 bis 115° unter 10 mm Druck, bei 230 bis 235° bei gewöhnlichem Druck siedet, im letzteren Falle jedoch nicht unzersetzt. Seine Dichten bei 0°, 18° und 100° sind 0,9705, 0,957 und 0,8896; seine Dampfdichte entspricht der theoretischen. Aus ihm wurde ein *inactives Ter-*

[1]) Compt. rend. **103**, 275. — [2]) Ann. chim. phys. [6] **9**, 507; Compt. rend. **102**, 171, 1555; Bull. soc. chim. [2] **45**, 164; **46**, 199. — [3]) JB. f. 1879, 576.

pilenol durch Verseifung dargestellt, welches unter 10 mm Druck bei 114 bis 118° siedet, die normale Dichte besitzt und bei — 15° noch nicht erstarrt. — Dieselben haben ferner französisches *Terpentinöl* lange Zeit mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dabei eine Reihe von Terebenthenen, Terpilenolen und Borneolen erhalten, auf deren Beschreibung und Trennung jedoch hier nur verwiesen werden kann.

G. Arth[1]) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über das *Menthol*[2]). Die beiden ölförmigen, bereits früher erwähnten Säuren, welche neben Butter-, Propion-, Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure aus dem Menthol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen, werden nun genauer beschrieben. Die eine, *Oxymenthylsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, siedet bei 280° (bei 173 bis 175° unter 15 mm Druck); sie ist in Wasser nur wenig löslich und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, krystallisirende *Salze*. Zur Reindarstellung der Säure bedient man sich des bereits früher erwähnten *Silber*salzes. Der *Methyläther*, $C_{10}H_{17}(CH_3)O_3$, siedet bei 136 bis 137° (17 mm); der *Aethyläther* bei 145° (15 mm). — Die zweite Säure, *β-Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, zweibasisch und zur Oxalsäurereihe gehörend, krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87,5°; in Wasser, Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. — *Menthylurethan*, $C_{11}H_{21}NO_2$, besteht aus farblosen, prismatischen Krystallen rhombischer Basis; es sublimirt leicht und schmilzt bei 165°; von Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure wird es leicht, von Wasser nicht aufgenommen. Sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -85^{0}11'$. Das Urethan zerfällt leicht in Kohlensäure, Ammoniak und Menthol; durch Essigsäureanhydrid wird es unter Bildung von Kohlensäure, Acetamid und *essigsaurem Menthol*, $C_{10}H_{19}O(C_2H_3O)$, zerlegt. — *Benzylidenmethylurethan*, $(C_{10}H_{19}O{-}CO{-}NH{-})_2{=}CHC_6H_5$, aus dem Urethan und Benzaldehyd mittelst Salzsäure dargestellt, besteht aus Nadeln vom Schmelzpunkte 143°; mit verdünnter Salzsäure erhitzt, spaltet es sich in seine Generatoren. — Durch alkoholisches

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] **7**, 433 bis 499. — [2]) JB. f. 1884, 1066.

Kali wird Menthylurethan in Menthol, Wasser und Caliumcyanat gespaltet. Bei seiner Darstellung aus Mentholnatrium (in Toluol gelöst) und Cyan oder Chlorcyan, entsteht auch *Menthylcarbonat*, $CO(OC_{10}H_{19})_2$, perlmutterglänzende Krystalle, die bei 105° schmelzen; besonders aus Aether werden sie gut ausgebildet erhalten. Das specifische Drehungsvermögen dieses Carbonats beträgt $[\alpha]_D = -92^0 52'$. — *Menthylbenzoat*, $C_6H_5CO_2C_{10}H_{19}$, durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf 170° dargestellt, schmilzt bei 54° und siedet gegen 230°; bei 250° zerfällt es im geschlossenen Rohr in Benzoësäure und Menthen. — *Menthylsuccinat*, $C_2H_4(CO_2C_{10}H_{19})_2$, rhombische Octaëder, schmilzt bei 62° und siedet über 220°; sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -81^0 52'$. — *Menthylbernsteinsäure*, $C_2H_4(CO_2C_{10}H_{19})CO_2H$, aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, schmilzt bei ca. 62° und hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -59^0 63'$. Ihr *Silber*- und *Gold*salz sind in Wasser schwer löslich. — *Menthylphtalat*, $C_6H_4(CO_2C_{10}H_{19})_2$, besteht aus rhombischen, bei 133° schmelzenden Krystallen; sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -94^0 72'$. — *Menthylphtalsäure*, $C_6H_4(CO_2C_{10}H_{19})CO_2H$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die bei 110° schmelzen; ihr specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 105^0 55'$.

Chinone.

Nach G. Ciamician [1]) wird *Chinon* in alkoholischer Lösung durch das *Sonnenlicht* zu *Hydrochinon*, unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd, reducirt.

Nach R. Nietzki [2]) ist die von Seyda empfohlene Methode [3]) zur *Darstellung* von *Chinon* und *Hydrochinon* keineswegs der früher von Ihm [4]) angegebenen vorzuziehen. Diese letztere ändert Er jetzt dahin ab, dafs Er käufliches *Natriumdichromat*, wel-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 111. — [2]) Ber. 1886, 1467. — [3]) JB. f. 1883, 1248. — [4]) JB. f. 1878, 651.

hes sich in Wasser leicht löst, in concentrirte Lösung und unter Kühlung zu einem Gemisch von 1 Thl. Anilin, 25 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure hinzugiebt, bis eine trübe, braune Flüssigkeit entstanden ist. In diese wird dann schweflige Säure eingeleitet und das *Hydrochinon* in Aether aufgenommen, um hernach durch Dichromat und Schwefelsäure zu Chinon oxydirt zu werden.

Nach Th. Liweh[1]) krystallisirt *p-Dichlordibromchinon*, $C_6Cl_2Br_2O_2$[2]), monosymmetrisch [$a : b : c = 1,446 : 1 : 2,850$; $\beta = 77^0 30'$; beobachtet: $0P$ (001), $\infty P \infty$ (100), $+ 2 P \infty$ ($\bar{2}01$), $+ P$ ($\bar{1}11$); (001) : (100) = $77^0 30'$; (001) : ($\bar{1}11$) = $80^0 23'$; (100) : ($11\bar{1}$) = $59^0 16'$].

R. Nietzki und J. Preusser[3]) erhielten farblose Nadeln von *salzsaurem Diamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 . 2 HCl$, als Sie *Dinitrohydrochinon* oder *Diacetyldinitrohydrochinon*[4]) in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eintrugen und dann die Lösung mit Salzsäuregas sättigten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; durch Oxydationsmittel wird die aus ihm erhaltene Base ungemein schnell braun gefärbt. Wird das salzsaure Salz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so bildet sich *Tetraacetyldiamidohydrochinon*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$, welches aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 216° krystallisirt. Von Alkalien wird diese Verbindung gelöst; bei Zutritt von Luft zu diesen grüngefärbten Lösungen scheiden sich gelbe, schillernde Krystallnadeln aus, welche durch Reductionsmittel in *Diacetyldiamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$, übergeführt werden. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gegen 240° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und wird durch Eisenchlorid in das eben erwähnte, goldgelbe Chinon zurückverwandelt. Kocht man dieses mit Salzsäure, so entsteht eine in schwarzen Nadeln krystallisirende, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, vielleicht das *Chinondiimid*, $C_6H_2O_2(NH)_2$.

Ph. de Clermont und P. Chautard[5]) haben nachgewiesen, daſs bei Einwirkung überschüssigen Chloracetyls resp. Bro

1) Zeitschr. Kryst. 11, 246. — 2) JB. f. 1885, 1666. — 3) Ber. 1886,
4) JB. f. 1878, 563 f. — 5) Compt. rend. 102, 1072.

acetyls auf *Chinon* und darauf folgender Destillation *Phenylacetat* übergeht, während *Acetylchlor-* resp. *Acetylbromhydrochinon* zurückbleibt. Die erstere Verbindung, $C_6H_3Cl(OH, OC_2H_3O)$, krystallisirt in Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, oder in rechtwinkligen Prismen vom Schmelzpunkt 62°. — Brenzkatechin und Chinon vereinigen sich in ätherischer Lösung zu *Brenzkatechinchinon*, $C_6H_4(OH){-}O_2{-}C_6H_4(OH)$. — Das *Pyrogallochinon* ist nach Ihnen identisch mit *Purpurogallol* und besitzt die Formel $C_{20}H_{16}O_9$ [1]) $= C_{10}H_6(OH)_2O_2{-}O{-}C_{10}H_6(OH)_2O_2$. — *Phlorochinon*, $C_{18}H_{14}O_6$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von *Phloroglucin* (2 Mol.) und *Chinon* (1 Mol.) in rothen, grün und braun schimmernden, rechtwinkeligen Tafeln ab.

Nach A. Hantzsch [2]) kommt der *Nitranilsäure* die folgende Constitutionsformel zu $C_6(\overline{O_{[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]}, O}_{[4]}, OH_{[5]}NO_{2[6]})$, da sie sich leicht aus dem basischen Natriumsalze der *Dioxychinonterephtalsäure*, $C_6(\overline{O_{[1]}, OH_{[2]}, COOH_{[3]}, O}_{[4]}, OH_{[5]}, COOH_{[6]})$, durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure darstellen läfst. — Zu demselben Schlusse kommt R. Nietzki [3]), welcher durch Destillation von *Diamidotetraoxybenzol*, dem Reductionsproducte der Nitranilsäure, mit Zinkstaub p-Phenylendiamin erhalten hat.

A. Hantzsch und K. Loewy [4]) haben *Dioxychinondicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, durch Einleiten von trockener, salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in eine ätherische Lösung von *Chinonhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_2$ [5]), erhalten. Das Einleiten von salpetriger Säure setzt man fort, bis eine Probe der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers sich durch Natron nicht mehr violett färbt. Man leitet dann Kohlensäure zur Verdrängung der Stickstoffoxyde ein und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum. Die neue Verbindung hinterbleibt in Form gelber, bei 151° schmelzender Prismen. Sie löst sich schwer in Wasser und in

---

[1]) Vgl. JB. f. 1872, 477; f. 1874, 471; f. 1876, 451. — [2]) Ber. 1886, 2398; vgl. diesen Bericht, Loewy: Synthesen mit Succinylobernsteinäther, S. 1395. — [3]) Ber. 1886, 2727. — [4]) Ber. 1886, 26. — [5]) JB. f. 1882, 895; f. 1885, 572.

Alkohol und wird am besten aus Chloroform umkrystallisirt. Ihre Lösungen sind gelbroth gefärbt, fluoresciren aber nicht. Mit Metallen liefert sie gelbgefärbte *Salze* der Formel $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5)_2$. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . 2H_2O$, ein in Natronlauge fast unlösliches, gelbes Pulver, wird bei 110° wasserfrei; alkoholhaltig, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . 2C_2H_6O$, wird es beim Behandeln des festen Aethers mit Natriumäthylat erhalten. Das *Magnesium*salz, (+ $^1/_2$ H_2O), besteht aus einem orangefarbenen Pulver; das *Mangan*salz, (+ $^1/_2$ H_2O), ist fleischroth; das *Silber*salz enthält gleichfalls $^1/_2$ Mol. Wasser. — Die dem Aether entsprechende freie Säure konnte aus ihm nicht dargestellt werden.

R. Nietzki und Th. Benckiser[1]) haben Ihre Arbeiten über *Krokonsäure* und *Leukonsäure* fortgesetzt[2]). Zur Darstellung der zuerst genannten Säure erhitzten Dieselben *salzsaures Diamidotetraoxybenzol* circa $^1/_2$ Stunde lang mit 4 Thln. Kaliumcarbonat, 60 Thln. Wasser und 3 Thln. gefällten Mangansuperoxyds. Auf Zusatz von Salzsäure und Baryumchlorid zu der filtrirten Lösung scheidet sich *krokonsaures Baryum*, $C_5BaO_5 . 3H_2O$, aus. — Das *saure krokonsaure Kalium*, C_5O_5HK, besteht aus braungelben Nadeln mit violettem Flächenschimmer; das *Kaliumnatriumkrokonat*, C_5O_5NaK, ist wasserhaltig schwefelgelb, wasserfrei tiefroth gefärbt, während umgekehrt das neutrale *Kalium*salz wasserhaltig roth, wasserfrei hellgelb aussieht. Aether und Acetylderivate der Krokonsäure konnten nicht erhalten werden. Erhitzt man das Ammoniumsalz der Krokonsäure einige Zeit mit wässerigem Ammoniak auf 100°, so scheiden sich kupferglänzende Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3N_3O_2$ aus, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. — Krokonsäure läfst durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zinkstaub u. s. w. sich leicht reduciren, und zwar scheint dabei 1 Mol. derselben 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen. Der hierbei entstehende Körper konnte jedoch nicht isolirt werden; er geht, besonders in der Wärme, leicht in Krokonsäure über. Erhitzt man die letztere mit der acht- bis zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewichte 1,7 einige Zeit auf dem Wasserbade, fügt

---

[1]) Ber. 1886, 293, 772. — [2]) JB. f. 1885, 1261; vgl. auch Nef, JB. f. 1885, 1528.

man dann zu der Lösung schweflige Säure und Chlorbaryum hinzu und neutralisirt sie, nachdem sie von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennt worden ist, mit Ammoniak, so scheidet sich gelbrothes, flockiges *Krokonsäurehydrürbaryum* ab. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_2O_{10}Ba_2 . 4H_2O$; zur Reinigung wird es in Essigsäure gelöst und daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden. Während des Waschens wird es oft tiefroth und krystallinisch und verliert dabei seine Löslichkeit in verdünnten Säuren, ohne jedoch eine tiefer gehende chemische Veränderung zu erleiden. Durch weitere Reduction entsteht aus ihm eine farblose Substanz. — Nach Nietzki und Benckiser's Versuchen kommt der von Lerch [1]) früher als *Hydrothiokrokonsäure* beschriebenen Substanz die Formel $C_5H_2SO_4$ zu; sie ist also eine Krokonsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und wird deshalb besser als *Thiokrokonsäure* bezeichnet. In freiem Zustande ist sie von Ihnen nicht erhalten worden. Zur Darstellung ihres *Baryumsalzes* leitet man in die mit 2 Mol. Salzsäure angesäuerte Lösung des krokonsauren Kali's Schwefelwasserstoff, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt die Filtrate mit Kalilauge; sie färben sich hierdurch blutroth und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus ihnen granatrothe, grünlich schimmernde Nadeln aus, ein Gemenge von krokonsaurem und thiokrokonsaurem Salze. Die angesäuerte Lösung des Niederschlages giebt mit Baryumchlorid eine Ausscheidung von krokonsaurem Baryum; aus der von diesem getrennten Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak das thiokrokonsaure Baryum aus, und zwar in Gestalt gelbrother Flocken, die sich nach einiger Zeit in violettschimmernde Krystalle verwandeln. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel $C_5SO_4Ba . 2H_2O$. — Nach Denselben entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das krokonsaure Salz zunächst wahrscheinlich eine Hydrosäure, welche durch Oxydation an der Luft wieder Wasserstoff verliert. — Die gleichfalls bereits durch Will [2]) und durch Lerch [1]) untersuchte *Leukonsäure* oder *Oxykrokonsäure* be-

[1]) JB. f. 1862, 276 f. — [2]) JB. f. 1861, 352, 354.

sitzt in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung $C_5H_{18}O_{14}$; der bei 100° getrockneten Substanz kommt die Formel $C_5H_8O_9$ zu. Sie wurde durch Eintragen fein gepulverter Krokonsäure in die sechs- bis achtfache Menge durch Eis gekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 in kleinen, farblosen Nadeln erhalten. Durch schweflige Säure wird sie, besonders vollständig bei Gegenwart von Chlorbaryum, in Krokonsäure zurückverwandelt. Diese Wiedererzeugung der Krokonsäure gelingt jedoch nicht mehr, wenn die Leukonsäure vorher in ein Salz verwandelt worden war, da hierbei die letztere in einer allerdings noch nicht aufgeklärten Weise zersetzt wird. — Mit *Hydroxylamin* giebt *Krokonsäure* dieselben Verbindungen wie *Leukonsäure*; sie scheiden sich als gelber, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, wenn eine Lösung von krokonsaurem Kalium und der äquivalenten Menge Salzsäure mit einem grofsen Ueberschusse an salzsaurem Hydroxylamin versetzt wird. Zur Trennung der beiden Verbindungen behandelt man das Gemenge mit kalter, verdünnter Sodalösung und leitet dann Kohlensäure bis zur Bildung von Dicarbonat ein. Die hierbei ungelöst bleibende Substanz, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Abscheiden durch Säure gereinigt werden mufs, ein voluminöser, gelber Niederschlag, verwandelt sich beim Waschen mit Wasser in kleine, kugelige Krystallaggregate. Dieselbe zersetzt sich bei 172° unter schwacher Verpuffung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_5(NOH)_5$. Ein aus ihr darstellbares *Kaliumsalz*, $C_5H_3K_2N_5O_5$, besteht aus braungelben, in hohem Grade explodirbaren Flocken. Nietzki und Benckiser schliefsen hieraus, dafs der wasserfreien *Leukonsäure* die Formel C_5O_5 zukomme. Durch heifse concentrirte Kalilauge wird diese stickstoffhaltige Verbindung zu Ammoniak, Blausäure und Krokonsäure zerlegt. — Die zweite, bei obiger Reaction entstehenden Substanz, die von Sodalösung aufgenommen wird und sich daraus durch Säuren abscheiden läfst, zersetzt sich gegen 160°; ihre Zusammensetzung konnte noch nicht genau festgestellt werden. — Die Constitution der *Krokon-* und *Leukonsäure* anlangend, sind Nietzki und Benckiser geneigt, dem zuerst genannten Körper

die Formel $(CO)_3(COH)_3$, dem zweiten die folgende zuzuschreiben: $(CO)_5$, beidemale unter ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, und da der Muttersubstanz der Leukonsäure, der *Rhodizonsäure* wahrscheinlich die Formel C(O)C(O)C(OH)C(O)C(O)C(OH) zukommt, so glauben Sie für die Leukonsäure die nachstehende annehmen zu müssen: C(O)C(OH)C(O)C(OH)C(O). — *Krokonsaures Anilin*, $C_5H_2O_5(C_6H_7N)_2$, besteht aus hellgelben Blättchen; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zersetzt es sich zu einer Verbindung $C_{17}H_{12}O_3N_2$, die sich in feinen, mennigrothen Nadeln ausscheidet. Dieses *Krokonsäuredianilid*, $C_5(OH)_2O(NC_6H_5)_2$, löst sich leicht in wässeriger Alkalilauge und wird daraus durch Säuren zum Theil wieder unzersetzt abgeschieden. Beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung zersetzt es sich zu Krokonsäure und Anilin; bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung entsteht die einbasische *Krokonaminsäure*, $C_5H_3NO_4$, welche schwerlösliche *Baryum-* und *Silbersalze*, und ein in rothen Prismen krystallisirendes *Ammoniumsalz*, $C_5H_2NO_4(NH_4)$, liefert. Das *Baryumsalz*, gelbe Nädelchen, besitzt bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_5H_2NO_4)_2Ba . 3H_2O$; das in goldgelben Nadeln krystallisirende Silbersalz färbt sich bei 100 bis 110° unter Wasserverlust roth und hat dann die Formel $C_5H_2NO_4Ag$. — Mit *Phenylhydrazin* vereinigt sich die *Krokonsäure* zu einer Verbindung $C_6H_5NHN{=}C_5O_2(OH)_2$, welche aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und erst über 300° schmilzt. Das ihr entsprechende *Kaliumsalz*, $C_{11}H_6N_2O_4K_2$, bildet schwarze, kupferglänzende Nadeln, die sich in Wasser leicht mit brauner Farbe lösen. — *Leukonsäure* scheint als solche ein Hydrazid nicht zu bilden. — Mit *o-Toluylendiamin* verbindet sich Krokonsäure sehr leicht zu einer zweibasischen *Säure*, $C_7H_6N_2C_5O(OH)_2$, feine, grünschillernde, in Wasser unlösliche Nadeln. Das entsprechende *Kalium*salz, $C_{12}H_6N_2O_3K_2$, krystallisirt in schwarzen, metallschimmernden Nadeln. — Aus Leukonsäure und *o-Toluylendiamin* entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{12}N_4O = C_7H_6{=}(-N{=}C{-}CO{-}C{=}N{-},{-}N{=}C{-}C{=}N{-}){=}C_7H_6$,

welche aus Chloroform in goldgelben Nadeln krystallisirt. Sie enthält dann circa 20 Proc. Chloroform, das erst gegen 140° vollständig entweicht. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°; sie löst sich in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Phenylhydrazin liefert dieses *Leukonditoluylenchinoxalin* eine Verbindung $C_{25}H_{18}N_6$, welche aus Eisessig in zinnoberrothen Nadeln krystallisirt und die Eigenschaften einer schwachen Base zeigt. Ihre Salze sind dunkelgrün gefärbt; sie werden durch Wasser nicht zersetzt.

J. Sutkowski[1]) hat nachgewiesen, dafs sich *Thymochinonmonoxim* in rauchender Salzsäure allmählich zu *Dichlorthymochinon* und *salzsaurem Monochloramidothymol* spaltet[2]): $2C_{10}H_{12}=[-O-N(OH)-]+5HCl=C_{10}H_{10}Cl_2O_2+C_{10}H_{11}Cl(OH)NH_2 . HCl+NH_4Cl+H_2O$. Den Schmelzpunkt von Dichlorthymochinon bestimmte Er zu 105°. — Wird das salzsaure Monochlor-p-amidothymol in Eisessig mit Dichlorthymochinon oder mit Chloranil erhitzt, so entsteht neben Dichlorthymohydrochinon oder Tetrachlorhydrochinon ein rother *Farbstoff*, $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$. — Aus *p-Monoamidothymol* und *Chloranil* wurde auf analoge Weise ein *Farbstoff*, $C_{30}H_{38}N_2O_3$, erhalten: $3C_{10}H_{15}NO + 2C_6Cl_4O_2 = 2C_6Cl_4(OH)_2 + C_{30}H_{38}N_2O_3 + NH_3$, der in Eisessig, Benzol und Alkohol leicht löslich ist und zur Reinigung aus alkoholischer Lösung durch Wasser und Kochsalzlösung abgeschieden wird.

Ueber einige Derivate des *β-Naphtochinons* berichtete R. Koreff[3]). Das Dioxim dieses Chinons, *Diisonitrosonaphtalinhydrür* oder *β-Naphtochinondioxim*, $C_{10}H_6(NOH)_{2[\alpha,\beta]}$, giebt ein dunkelrothes *Silber*salz, $C_{10}H_6(NOH)_{[\alpha]}(NOAg)_{[\beta]}$, aus welchem durch Jodmethyl der entsprechende *Methyl*äther als honiggelbes Oel gewonnen wird. Der nämliche Aether bildet sich auch bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf *β-Nitroso-α-naphtolmethyläther*[4]). Der isomere *β-Naphtochinondioxim-α-Methyläther*, $C_{10}H_6(NOH)_{[\beta]}(NOCH_3)_{[\alpha]}$, entsteht auf gleiche Weise aus *α-Nitroso-β-naphtolmethyläther*[5]); er krystallisirt aus Alkohol in

[1]) Ber. 1886, 2314. — [2]) JB. f. 1881, 642. — [3]) Ber. 1886, 176; vgl. JB. f. 1885, 1270. — [4]) JB. f. 1885, 1279; vgl. auch JB. f. 1875, 448. — [5]) JB. f. 1884, 1013.

hellgelben, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln, die sich in alkalischen Flüssigkeiten mit hellgelber Farbe lösen. — Durch alkoholisches Zinnchlorür wird das β-Naphtochinondioxim zu dem bereits früher beschriebenen *Naphtalindiamin* [1]) reducirt. Den Schmelzpunkt des aus diesem Diamin und Phenanthrenchinon entstehenden *Diphenylennaphtochinoxalins* bestimmte Koreff zu 264° [2]). — Durch Oxydationsmittel, besonders durch alkalisches Ferricyankalium wird das *β-Naphtochinondioxim* in einer Verbindung $C_{10}H_6N_2O_6$ übergeführt, die aus Alkohol in langen, dünnen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Alkohol, Benzol, Ligroïn leicht, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löst und gegen Reductionsmittel sehr beständig ist. Aus *β-Diphenylglyoxim* [3]) wird durch alkalisches Ferridcyankalium eine bei 114° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O_2$, erzeugt, welche wahrscheinlich, ebenso wie die vorher erwähnte, die Gruppe =NO−NO= enthält. — Durch *salzsaures* Hydroxylamin wird *α-Nitroso-β-naphtolmethyläther* in *β-Naphtochinondioxim* verwandelt.

A. Claus [4]) erhielt aus *Tetrachlornaphtochinon* [5]) mit alkoholischem Kali *Trichloroxynaphtochinon*, $C_{10}H_3Cl_3O_3$, als eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 235° schmelzende Verbindung, die sich an der Luft roth färbt und rothe, resp. braunrothe Salze liefert. — *Trichlornaphtochinonanilid*, aus dem Tetrachlorchinon und Anilin dargestellt, besteht aus kupferrothen, metallischglänzenden Nadeln; von Alkalien wird es mit violettrother Farbe, unter Bildung des *Trichloroxychinons* gelöst. Das entsprechende *p-Toluidinderivat* schmilzt bei 203°, die *o-Toluidinverbindung* bei 205°. — Bei zehnstündigem Erhitzen von *Dichlor-α-naphtochinon* [6]) mit 1 Thl. 90 procentigem Braunstein und 40 Vol.-Thln. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,2 auf 230° entsteht *Dichlor-α-naphtochlorochinon*, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, welches aus Aether in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 117° sich absetzt. Es ist unzersetzt sublimirbar, wird von Kalilauge nur langsam und unter Zersetzung gelöst, sowie durch reducirende Mittel in *Dichlor-*

---

[1]) JB. f. 1885, 1041. — [2]) JB. f. 1885, 1043. — [3]) JB. f. 1883, 989. — [4]) Ber. 1886, 1141. — [5]) JB. f. 1883, 606. — [6]) JB. f. 1868, 472 f.; f. 1885, 1607.

α-naphtochinon zurückverwandelt. Claus nimmt an, dafs in der neuen Verbindung zwei Chloratome an die Sauerstoffatome des Chinons angelagert seien. Aehnliche Verbindungen lassen sich nach Ihm auch aus *Tetra-* und *Pentachlornaphtochinon* darstellen. — Aetherisches *Dichlor-α-naphtochinon* wird beim Schütteln mit wässeriger Zinnchlorürlösung sehr leicht zu dem Hydrochinon oxydirt, welches bei 135° schmilzt und aus Alkohol u. s. w. in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. An der Luft geht es sehr schnell in eine *chinhydronartige Verbindung*, $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$, über, die bei 250° schmilzt.

Nach Th. Zincke und A. Weltner[1]) entsteht *Monobrom-β-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_{2[\alpha,\beta]}Br_{[\beta]}$, wenn Brom auf β-Naphtochinon, welches in Eisessig vertheilt ist, einwirkt. Es bildet rothe oder bräunlichrothe Nadeln oder compacte Krystalle, die sich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig ziemlich leicht lösen; es schmilzt bei 177 bis 178° und sublimirt unzersetzt. In verdünnter Alkalilauge löst es sich langsam mit intensiv braunrother Farbe; durch Säuren wird aus dieser Lösung *Bromoxy-α-naphtochinon* abgeschieden. — Mit Ammoniak und mit Anilin bilden sich aus dem Brom-β-naphtochinon leicht die *Verbindungen* $C_{10}H_4O_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Br_{[\beta]}(NH)_{[\alpha]}$ resp. $C_{10}H_4O_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Br_{[\beta]}(NC_6H_5)_{[\alpha]}$. — *Dibrom-β-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_{2[\alpha,\beta]}Br_{2[\alpha,\beta]}$, konnte aus dem Chinon selbst nicht dargestellt werden; bei Anwendung überschüssigen Broms entstehen aus demselben farblose, leicht zersetzliche, bei 98 bis 100° schmelzende Krystalle. Es bildet sich jedoch aus dem Monobromchinon, wenn dieses in heifser Essigsäure mit Brom behandelt wird. Leichter erhält man es durch Einwirkung reinen, chlorfreien Broms auf freies oder schwefels. *α-Monoamido-β-naphtol* (bei Anwendung chlorhaltigen Broms oder des salzsauren Salzes bilden sich isomorphe Mischungen von Dibrom- und Dichlor-β-naphtochinon). Es krystallisirt aus Essigsäure oder Benzol in dicken, rothen Blättern und Tafeln, die bei 172 bis 174° schmelzen. Mit Anilin und mit Ammoniak liefert es dieselben Producte wie das Monobromnaphtochinon; in Alkali löst es sich

---

[1]) Ber. 1886, 2493.

farblos auf; nach Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheiden sich feine, weifse Nadeln aus — *Monochlor-β-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_{[\alpha]}O_{[\beta]}Cl_{[\beta]}$, wird erhalten, wenn man Chlor auf Naphtochinon wirken läfst, welches in der zehnfachen Menge Eisessig gut vertheilt ist, und zwar so lange, bis sich aus der entstandenen Lösung eine unlösliche Substanz auszuscheiden beginnt. Auf Zusatz von Wasser krystallisirt das Monochlornaphtochinon in rothen Nadeln aus, gemengt mit einer weifsen Verbindung, welche durch Erwärmen mit Wasser oder Essigsäure in jenes übergeführt werden kann. Es schmilzt bei 172°; durch Alkali wird es in *Monochloroxy-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4(O)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Cl_{[\beta]}(O)_{[\alpha]}$, übergeführt. — *Monochlor-β-naphtohydrochinon*, $C_{10}H_5(OH)_2Cl$, besteht aus langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 116 bis 117°. — *Monochloroxy-α-naphtochinonimid*, $C_{10}H_4O(OH)Cl(NH)$, dunkle, metallglänzende Blättchen, schmilzt bei 260°, das entsprechende *Anilid* bei 253°. — *Dichlor-β-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, analog der Dibromverbindung dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in rothen Blättchen oder flachen Nadeln, schmilzt bei 184° und sublimirt unzersetzt. Durch Ammoniak und Anilin entstehen daraus das soeben erwähnte Imid und Anilid. — *Dichlor-β-naphtohydrochinon*, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, feine, weifse Nadeln, schmilzt bei 125°. — Durch kalte Alkalilauge wird *Dichlor-β-naphtochinon* in eine *Säure*, $C_{10}H_6Cl_2O_3 . H_2O$, resp. in das betreffende Salz derselben verwandelt; der *Methyl*äther dieser Säure, $C_{10}H_5Cl_2O_2(OCH_3)$, krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen Blättchen und schmilzt bei 137 bis 138°; aus ihm entsteht durch Acetylchlorid ein bei 75 bis 76° schmelzendes Acetylderivat, $C_6H_4(C_2Cl_2)C(OC_2H_3O)COOCH_3$.

Nach A. Claus und C. Wenzlik [1]) schmilzt das *β-Heptachlornaphtalin*, $C_{10}HCl_7$, welches beim Erhitzen von *Tetrachlornaphtochinon* mit fünffach Chlorphosphor auf 250° entsteht, bei 194° [2]). Bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) im geschlossenen Rohr bei 100° entstehen *Tetrachlorphtalsäure*, $C_8H_2Cl_4O_4$ (Schmelzpunkt 250°) und *β-Pentachlornaphtochinon*, $C_{10}Cl_5HO_2$, welches letztere aus Alkohol in goldgelben

[1]) Ber. 1886, 1165. — [2]) JB. f. 1883, 606.

glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 217° schmilzt. Es entsteht auch bei der Oxydation des siebenfach gechlorten Naphtalins mit Chromsäure, doch waltet in diesem Falle die Tetrachlorphtalsäure sehr stark vor, die auch direct aus ihm mittelst Chromsäure erhalten werden kann. Bei Einwirkung basischer Körper auf das fünffach Chlornaphtochinon bilden sich Salze des *Tetrachloroxynaphtochinons*, $C_{10}Cl_4HO_2(OH)$, neben einem rothen, harzigen Farbstoff, der sich durch Behandeln der Salzlösungen mit Alaun entfernen läfst. Das Tetrachloroxynaphtochinon wird durch Sublimation in gelben, bei 265° schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die *Salze* mit Schwermetallen bestehen aus rothen Niederschlägen, die nach dem Trocknen braune Pulver bilden. — *Tetrachlornaphtochinonanilid*, $C_{10}Cl_4HO_2(NHC_6H_5)$, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden, dunkelrothen Blättchen; es schmilzt bei 240°. — Sowohl das Pentachlornaphtochinon wie das Tetrachloroxynaphtochinon werden durch fünffach Chlorphosphor bei 250° in *Perchlornaphtalin*, $C_{10}Cl_8$ (Schmelzpunkt 203°) übergeführt.

A. Bernthsen und A. Semper[1]) haben jetzt festgestellt, dafs die von Ihnen früher[2]) beschriebene *Juglonsäure Dinitro-α-oxyphtalsäure*, $C_6H(OH)_{[1]}(CO_2H)_{2[2,3]}(NO_2)_2$, ist. Sie haben dieselbe durch Nitrirung von *α-Oxyphtalsäure* mit kochender Salpetersäure dargestellt; die α-Oxyphtalsäure erhielten Sie in üblicher Weise durch Diazotiren u. s. w. von *α-Monoamidophtalsäure* resp. von *α-Monoamidophtals.-essigs. Zink*, $C_6H_3(NH_2, CO_2H)CO_2-Zn-O-C_2H_3O$[3]). Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn man α-Nitrophtalsäure mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt und die dabei entstehende voluminöse Ausscheidung in verdünnter Schwefelsäure unter nachherigem Zusatz von Natriumacetat löst; es besteht aus feinen, weifsen Nadeln. — Die bereits früher erwähnte bei 225° verpuffende Verbindung, welche sich aus *Juglon* und 2 Mol. salzsaurem *Hydroxylamin*, bei 140° bildet, erwies sich als ein *Juglondioxim*, $C_{10}H_5(OH)(NOH)_2$. Da nun nach dem obigen dem Juglon die Formel eines *α-Oxy-α-naphtochinons*, $C_{10}H_5(OH_{(\alpha)}$

---

1) Ber. 1886, 164. — 2) JB. f. 1885, 1671. — 3) JB. f. 1883, 1151.

$-O_{[\alpha]}$,$-O_{[\alpha]}$), zugeschrieben werden mufs, so zeigt sich, dafs der von Goldschmidt aufgestellte Satz: nur in Chinonen, deren Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, seien beide gegen die *Oximgruppe* austauschbar, bei den *Oxychinonen* nicht zutrifft [1]). — Die Juglonsäure konnte aus Petroleumäther in Form kleiner Krystalle erhalten werden. Ihr *saures Kaliumsalz*, $C_8H_3KN_2O_3$, scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisiren.

K. Elbs [2]) erhielt *Homologe des Anthrachinons* aus *Homologen der o-Benzoylbenzoësäure* durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100 bis 110°. Aus *Toluyl-o-benzoësäure* [3]) wurde derart das bei 175° schmelzende *β-Methylanthrachinon* [4]), aus einer *m-Xyloyl-o-benzoësäure* ein *α-m-β-Dimethylanthrachinon* vom Schmelzpunkt 162° dargestellt. — Derselbe [5]) stellte aus *Naphtoyl-o-benzoësäure*, durch Condensation derselben mittelst concentrirter Schwefelsäure, *Naphtanthrachinon*, $C_{10}H_6=(CO)_2=C_6H_4$, dar. Es krystallisirt aus Benzol, Chloroform u. s. w. in stark glänzenden, tief gelben Körnern und Prismen. Es sublimirt in gelben, gewöhnlich zu Blättern an einander gelagerten Nadeln, giebt mit Zinkstaub und Alkali die Anthrachinonreaction, dagegen in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam vorübergehend eine rothe Färbung, im Gegensatz zu der moosgrünen, die bei Anwendung von Anthrachinon entsteht. *Naphtanthrachinon* schmilzt bei 168°. Nach Elbs darf man dasselbe „mit gröfster Wahrscheinlichkeit als eine α-β-Verbindung ansprechen". — Das *Naphtanthracen*, $C_{18}H_{12}$, durch Erwärmen des Chinons mit wässerigem Ammoniak und Zinkstaub dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in gezackten Blättern von starker, grüngelber Fluorescenz, schmilzt bei 141° und sublimirt schon bei 139°. Mit *Pikrinsäure* liefert es eine bei 133° schmelzende Verbindung, $C_{18}H_{12}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

E. Noah [6]) erhielt durch 20stündiges Erhitzen gleicher Moleküle *m-Oxybenzoësäure* und *Gallussäure* mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf nicht über 150° neben

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 970. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 318. — [3]) JB. f. 1881, 844. — [4]) JB. f. 1882, 793. — [5]) Ber. 1886, 2209. — [6]) Ber. 1886, 2337.

Rufigallussäure zwei *Tetraoxyanthrachinone (Oxyanthragallole)*, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$. Dioxyanthrachinone bilden sich hierbei nicht, da sich m-Oxybenzoësäure erst bei 170° zu condensiren beginnt. Das Gemisch wird, nachdem es mit Wasser gewaschen, mit Alkohol extrahirt, welcher Harz und den gröfsten Theil der Rufigallussäure ungelöst läfst. Der zur Trockne gebrachte Extract wird nun völlig mit Benzol erschöpft, wodurch nur das eine Oxyanthragallol in Lösung geht. Es krystallisirt aus Benzol in feinen, rothen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in goldgelben; in eben solchen sublimirt es. In Schwefelsäure löst es sich mit violetter (Streifen zwischen F und b, E und D), in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe. In Barytwasser ist es unlöslich. Es färbt gebeizte Zeuge braun oder grau. Das ihm entsprechende *Tetraacetyloxyanthragallol*, $C_{14}H_4O_6(C_2H_3O)_4$, krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen gelben Nadeln, die bei 207 bis 209° schmelzen; sie lösen sich leicht in Eisessig und in Alkohol. — Das in Benzol unlösliche *Oxyanthragallol* löst sich leicht in verdünntem Alkohol und läfst sich dadurch von der Rufigallussäure trennen; es krystallisirt daraus in kleinen rothen Nadeln; seine bräunlichgelbe Lösung in Schwefelsäure zeigt Absorption bei F und b; es färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie die isomere Verbindung. Die ihm entsprechende *Tetraacetyl*verbindung krystallisirt in citronengelben, schiefen Tafeln und Prismen und schmilzt bei 189°. — o- und *p-Oxybenzoësäure* condensiren sich nicht mit Gallussäure.



